Über den Einfluß eines Substituenten auf die Acidität einer Säure

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

ALFRED EPPRECHT

aus

BISCHOFSZELL

(Kanton Thurgau)

STETTEN/BASEL 1936
BUCHDRUCKEREI KARL SCHAHL

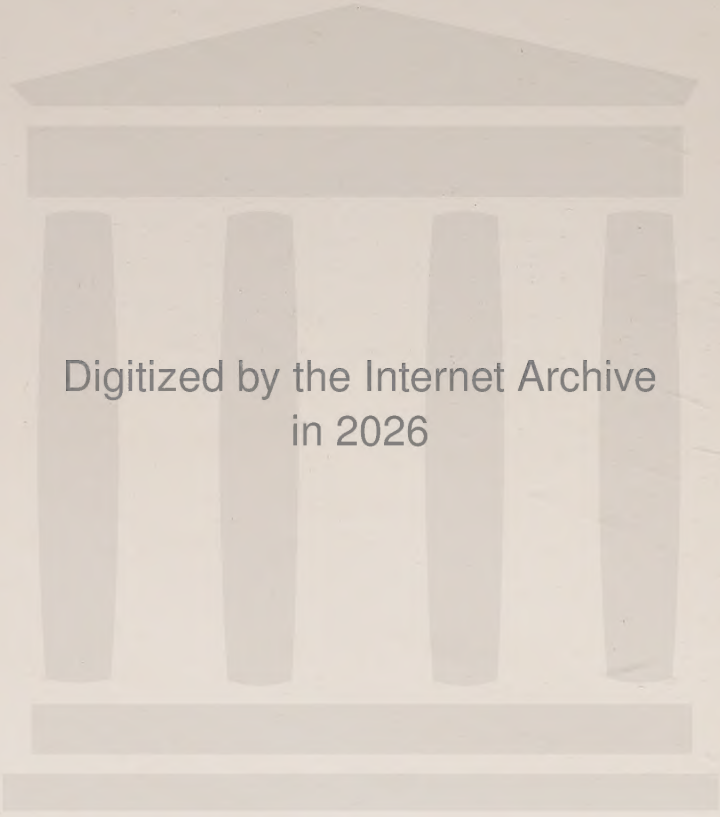
Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren F. FICHTER und A. L. BERNOULLI.

Basel, den 26. Mai 1936.

A. L. Bernoulli,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Privat-Dozent Dr. *G. Schwarzenbach*, *Zürich*,
auf dessen Anregung und unter dessen Leitung diese Arbeit
ausgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle meinen
verbindlichsten Dank aussprechen.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0027

Meinen Eltern!

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung und Problemstellung 1
II. Herstellung der Dithiole 7
III. Lösungsmittel 14
IV. Lösungen 15
V. Die Messung 17
VI. Schema des Röhrenpotentiometers 21
VII. Berechnung der Normalaciditätspotentiale 28
VIII. Meßergebnisse für die Dithiole 33
IX. Aciditätsmessungen an subst. Malonestersäuren und den entsprechenden Propion-, bezw. Essigsäuren . . . 43
X. Herstellung obiger Säuren 44
XI. Lösungen 47
XII. Messung 47
XIII. Berechnung der Normalaciditätspotentiale 49
XIV. Meßergebnisse und Zusammenfassung 51

I. Einleitung und Problemstellung.

Polare Einflüsse auf die Acidität einer Säure.

Schon vor bald 50 Jahren hat *W. Ostwald* [1]) die bekannte Tatsache zu erklären versucht, daß sich die Aciditäten der beiden sauren Gruppen einer zweibasischen Säure voneinander unterscheiden. Auch wenn die Säure vollkommen symmetrisch gebaut ist, das heißt, wenn die beiden sauren Gruppen sich in Bezug auf die Bindung an den Molekelrumpf in keiner Weise unterscheiden, so daß keine vor der andern irgendwie bevorzugt erscheint, kann man eine größere und eine kleinere Dissoziationskonstante unterscheiden, die gewöhnlich mit K_1 und K_2 bezeichnet werden. *Ostwald* erklärte dies folgendermaßen: Die negative Ladung, welche auf der Säuremolekel zurückbleibt, wenn das erste Proton diese verlassen hat, hemmt die Dissoziation des zweiten Protons elektrostatisch.

Gemäß dieser Vorstellung ist also der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Dissoziationskonstanten eine eindeutige Funktion des Abstandes der beiden sauren Gruppen und der dielektrischen Verhältnisse in der Umgebung der Säuremolekel. Es sind Versuche unternommen worden, diese beiden Größen, intramolekularer Atomabstand und das Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten K_1 und K_2, miteinander funktionell zu verknüpfen, um aus dem Aciditätsunterschied der beiden Stufen den Atomabstand berechnen zu können [2]).

Bevor wir auf diese Funktionen einzeln eingehen, müssen wir uns ein genaueres Bild von der Beeinflussung der zweiten Dissoziation durch die erste machen. Um die abzuleitenden Beziehungen allgemeiner fassen zu können, sei folgendes Wort eingeführt. Unter einer n-protonigen Säure verstehe ich in Folgendem eine

---

1) *Ostwald:* Z. physikal. Chem. *9.* 553 (1892).

2) *Bjerrum:* Z. physikal. Chem. *106.* 219 (1923).
Ingold: Soc. *1931.* 2153, 2179.
Schwarzenbach: Helv. *15.* 1468 (1932); *16.* 522, 529 (1933).

Molekel oder ein Ion beliebiger Ladung, welches im Aciditätsbereich eines bestimmten Lösungsmittel n-Protonen abzugeben vermag [3]). Nach dieser Definition sind z. B. folgende Moleküle und Ionen zweiprotonige Säuren:

Dicarbonsäuren:	$HO \cdot CO \cdot R \cdot CO \cdot OH$	neutrale Molekel.
Kation des Hydrochlorids einer Aminosäure:	$^{+}H_3N \cdot CH_2 \cdot R \cdot CO \cdot OH$	einfach positives Ion.
Einfach dissoziierte dreibasische Säure:	$H_2PO_4^{-}$	einfach negatives Ion.
Kation des Hydrochlorids einer zweisäurigen Base:	$R_2 \cdot NH^{+} \cdot R\ NH^{+} \cdot R_2$	zweifach positives Ion.

Die Acidität solcher Säuren wollen wir im Normalaciditätspotential ε_{ac} ausdrücken, welches nach folgender Gleichung definiert ist.

$$\varepsilon = \varepsilon_{ac} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{(\text{Säure})}{(\text{Base})} \qquad (1)$$

Dabei ist ε das gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode gemessene Potential einer Wasserstoffelektrode in einem Gemisch von korrespondierender Säure und Base, z. B. CH_3COOH und CH_3COO' oder NH_4^{+} und NH_3 usw.

Das ε_{ac} berechnet sich somit aus der Aciditätskonstanten K [4]) wie folgt:

$$\varepsilon_{ac} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln K \qquad (2)$$

Wenn wir nun eine symmetrische zweiprotonige Säure mit der Ionenladung n vor uns haben, die ich mit $(H_2X)^n$ bezeichnen möchte, so dissoziiert diese folgendermaßen:

$$(H_2X)^n \rightleftharpoons (HX)^{n-1} \rightleftharpoons (X)^{n-2}$$

Wir können die Acidität der ersten und zweiten sauren Gruppe durch die Normalaciditätspotentiale $\varepsilon_{H_2X^n}$ und $\varepsilon_{HX^{n-1}}$ messen.

Wie oben bemerkt, unterscheiden sich diese beiden Größen auch bei einer vollständig symmetrischen zweiprotonigen Säure

---

[3]) Entsprechend der Definition einer Säure durch *Brönsted:* R. *42.* 719 (1922).

[4]) *Brönsted:* J. phys. Chem. *30.* 777 (1926).

voneinander. Dies hat vorerst einen statistischen Grund. Die Dissoziation der zweiprotonigen Säure ist wahrscheinlicher als diejenige der einprotonigen Säure, weil sie gegenüber der letzteren zwei Protonen enthält [5]). Aus diesem Grunde unterscheiden sich $\varepsilon_{H_2X^n}$ und $\varepsilon_{HX^{n-1}}$ immer um mindestens 35 Millivolt. Durch folgende Überlegung dürfte dies klar werden.

Die Dissoziation einer zweiprotonigen Säure kann man sich folgendermaßen vorstellen:

$$H_2X^n \underset{(v_a)_1}{\overset{(v_d)_1}{\rightleftharpoons}} HX^{n-1} + \oplus \qquad \text{und}$$

$$HX^{n-1} \underset{(v_a)_2}{\overset{(v_d)_2}{\rightleftharpoons}} X^{n-2} + \oplus$$

wobei v_d die Dissoziationsgeschwindigkeiten und v_a die Assoziationsgeschwindigkeiten in der ersten bezw. zweiten Stufe bedeuten.

$$(v_d)_1 = \frac{d(H_2X^n)}{dt} = A_1 \cdot (H_2X^n) \cdot e^{-\frac{q_1}{k \cdot T}} \tag{4}$$

$$(v_a)_1 = \frac{d(HX^{n-1})}{dt} = B_1 \cdot (\oplus) \cdot (HX^{n-1}) \cdot e^{-\frac{Q_1}{k \cdot T}} \tag{5}$$

$$(v_d)_2 = \frac{d(HX^{n-1})}{dt} = A_2 \cdot (HX^{n-1}) \cdot e^{-\frac{q_2}{k \cdot T}} \tag{6}$$

$$(v_a)_2 = \frac{d(X^{n-2})}{dt} = B_2 \cdot (\oplus) \cdot (X^{n-2}) \cdot e^{-\frac{Q_2}{k \cdot T}} \tag{7}$$

Es bedeuten A_1, A_2 und B_1, B_2 die Aktionskonstanten q_1, q_2 und Q_1, Q_2 die Aktivierungsenergien, k die Bolzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur.

Rein statistisch ergibt sich nun folgendes:

Wie bereits bemerkt, besitzt die Säure H_2X^n zwei, die Säure H_2X^{n-1} nur ein dissoziierbares Proton, woraus sich ergibt:

---

5) *Wegscheider:* M. *16.* 153 (1895).

$A_1 = 2A_2$. Bei der Assoziation ist das Umgekehrte der Fall; das Ion X^{n-2} kann zwei Protonen aufnehmen, HX^{n-1} hingegen nur noch eines, woraus folgt: $B_2 = 2\,B_1$.

Durch Gleichsetzen von $(v_d)_1$ und $(v_a)_1$ bezw. $(v_d)_2$ und $(v_a)_2$ erhält man K_1 und K_2. Nehmen wir dabei vorerst an, daß sich die erste Dissoziation von der zweiten nicht energetisch unterscheidet, daß also $q_1 = q_2$ $(=q)$ und $Q_1 = Q_2$ $(=Q)$ sei, so erhalten wir:

$$B_1 \cdot (\oplus) \cdot (HX^{n-1}) \cdot e^{-\frac{Q}{k \cdot T}} = A_1 \cdot (H_2X^n) \cdot e^{-\frac{q}{k \cdot T}} \quad \text{und} \quad (8)$$

$$B_2 \cdot (\oplus) \cdot (X^{n-2}) \cdot e^{-\frac{q}{k \cdot T}} = A_2 \cdot (HX^{n-1}) \cdot e^{-\frac{q}{k \cdot T}} \quad (9)$$

$$\text{Aus (8) folgt:} \quad \frac{(\oplus) \cdot (HX^{n-1})}{(H_2X^n)} = \frac{2 \cdot A_2}{B_1} \cdot \frac{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}} = K_1 \quad (10)$$

$$\text{Aus (9) folgt:} \quad \frac{(\oplus) \cdot (X^{n-2})}{(HX^{n-1})} = \frac{A_2}{2 \cdot B_1} \cdot \frac{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}} = K_2 \quad (11)$$

Daraus ergibt sich für das Verhältnis von $K_1 : K_2$

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{2 \cdot A_2 \cdot 2 \cdot B_1}{A_2 \cdot B_1} \cdot \frac{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}} \cdot \frac{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}} = 4 \quad \text{und somit}$$

$$\text{nach (2):} \quad \varepsilon_{H_2X^n} - \varepsilon_{HX^{n-1}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{K_1}{K_2} = 35 \text{ Millivolt.}$$

Unsere Annahme, $q_1 = q_2$, und $Q_1 = Q_2$, ist natürlich nicht zutreffend, und wir haben nun die Frage: In welchem Verhältnis stehen diese Aktivierungsenergien zueinander? zu beantworten. Die Aktivierungsenergie des Dissoziationsvorganges hat offenbar die Bedeutung der Austrittsarbeit des Protons aus der Elektronenhülle des Atoms der sauren Gruppe. Die aufzuwendende Arbeit für den Wegtransport des Protons in die Lösung geht nicht in q ein. Wenn man nun annimmt, daß die Austrittsarbeit aus der Elektronenhülle für das zweite Proton durch die Dissoziation des ersten Protons nicht beeinflußt wird, so erhält man: $q_1 = q_2$.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit soll es nun sein, obige Annahme experimentell zu belegen, das heißt zu beweisen, daß die Austrittsarbeit q_2, die nötig ist, um das zweite Proton einer zweiprotonigen Säure aus der Elektronenhülle zu entfernen, durch die Dissoziation des ersten Protons nicht beeinflußt wird und somit der Austrittsarbeit q_1 gleich ist.

Mit großer Sicherheit ist jedoch zu sagen, daß die Aktivierungsenergien Q_1 und Q_2 nicht gleich groß sind. Diese Aktivierungsenergien zerfallen in folgende zwei Komponenten:

1. In die aufzuwendende Energie für den Herantransport des Protons aus der Lösung und

2. In die Eintrittsarbeit des Protons in die Elektronenhülle.

Wenn nun aber die obige noch zu beweisende Annahme über die Austrittsarbeiten zutrifft, so sind natürlich auch die Eintrittsarbeiten gleich groß. Q_1 und Q_2 unterscheiden sich demnach einzig und allein in der aufzuwendenden Mehrarbeit zum Herantransport des Protons aus der Lösung in die Molekel X^{n-2}, was wir durch folgende Formel zum Ausdruck bringen können:

$$Q_2 = Q_1 + \varphi \tag{12}$$

Setzen wir diese Werte in die Gleichungen (10) und (11) ein, so erhalten wir:

$$K_1 = \frac{2 \cdot A_2}{B_1} \cdot \frac{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{A_2}{2 \cdot B_1} \cdot \frac{e^{-\frac{q}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q+\varphi}{k \cdot T}}}$$

$$\therefore \frac{K_1}{K_2} = 4 \cdot \frac{e^{-\frac{Q+\varphi}{k \cdot T}}}{e^{-\frac{Q}{k \cdot T}}} \quad \text{oder logarithmiert:}$$

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \ln 4 - \frac{Q+\varphi}{k \cdot T} - \left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad \text{und vereinfacht:}$$

$$\ln \frac{K_1}{4 \cdot K_2} = -\frac{\varphi}{k \cdot T} \tag{13}$$

oder:

$$\varepsilon_{H_2X^n} - \varepsilon_{HX^{n-1}} = 0{,}035 - \frac{N}{F} \cdot \varphi$$

Die Größe φ läßt sich definieren als die Differenz zweier Energiebeträge φ_1 und φ_2.

$$\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 \qquad (14)$$

φ_1 sei das Maß für diejenige Arbeit, die notwendig ist, um ein Proton aus der Lösung an die Molekel HX^{n-1} heranzubringen. (Abb. I).

φ_2 sei das Maß für diejenige Energie, die es braucht, um ein Proton aus der Lösung an die Molekel X^{n-1} heranzubringen. (Abb. II).

aufgewendet φ_1 : $HS \cdot CH_2 \ldots . CH_2 \cdot S^- \longleftarrow \oplus$ (Abb. I.)

aufgewendet φ_2 : $^-S \cdot CH_2 \ldots . CH_2 \cdot S^- \longleftarrow \oplus$ (Abb. II.)

φ_1 ist demnach um diejenige Arbeit größer als φ_2, die aufzuwenden ist beim Herantransport des zweiten Protons im Felde des ersten. φ bedeutet also die aufzuwendende Energie zur Näherung zweier Protonen auf einen ganz bestimmten Abstand, der aus Molekelmodellen der Säure H_2X^n zu ersehen wäre, nämlich dem Abstand der beiden sauren Protonen in dieser Molekel. φ sollte demnach eine eindeutige Funktion der Entfernung der beiden sauren Protonen, sowie der dielektrischen Verhältnisse in der Umgebung und im Innern der Molekel sein.

Aus dieser Überlegung ist zu folgern, daß alle zweiprotonigen Säuren, bei denen die beiden protonentragenden, sauren Gruppen durch eine gleich lange, gleich geformte und gleichartige Kette getrennt sind, die gleichen φ-Werte besitzen müssen.

Die Suche nach solchen Verbindungen führt uns zu den aliphatischen α, Ω-Dicarbonsäuren mit gerader Kette, sowie zu den entsprechenden Diammoniumionen und Dithiolen der allgemeinen Form:

$$HO \cdot CO \cdot CH_2 \ldots . CH_2 \cdot CO \cdot OH$$
$$^+H_3N \cdot CH_2 \ldots . CH_2 \cdot NH_3^+$$
$$HS \cdot CH_2 \ldots . CH_2 \cdot SH$$

Da die Dicarbonsäuren und die Diammoniumionen bereits gemessen wurden[6]), fiel mir die Aufgabe zu, die Dithiole des Aethans, Propans, Butans und Pentans herzustellen und zu messen, worüber in den folgenden Kapiteln die Rede sein soll.

---

6) *Schwarzenbach:* Helv. *16.* 522 (1933).

II. Herstellung der Dithiole.

1. Aethylen-di-thiol:[7])

$$Br \cdot (CH_2)_2 \cdot Br \xrightarrow{2\ KSH} HS \cdot (CH_2)_2 \cdot SH$$

Das käufliche Aethylenbromid wird mit einer alkoholischen Kaliumsulfhydrat-Lösung, welche durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Kalilauge hergestellt wird[8]), ca. eine Stunde auf dem Wasserbade in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben gelinde gekocht. Nach Beendigung der Reaktion verdünnt man mit Wasser und destilliert vom Alkohol ab. Nun säuert man leicht an, und das Mercaptan scheidet sich als gelbliches Öl ab. Nach dem Abtrennen dieses Öles im Scheidetrichter kann die wässerige Schicht noch ausgeäthert werden. Dieser Ätherextrakt wird mit dem Öl zusammen über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim anschließenden Fraktionieren erhält man ein unter 720 mm. bei 140—141° C. siedendes Produkt.

2. Trimethylen-di-thiol:[9])

$$Br \cdot (CH_2)_3 \cdot Br \xrightarrow{2\ KSH} HS \cdot (CH_2)_3 \cdot SH$$

Die Herstellung geschieht in derselben Weise wie unter Aethylen-di-thiol aufgeführt wurde, diesmal ausgehend vom Trimethylenbromid. Es resultiert ebenfalls ein widerlich riechendes Öl, welches unter 720 mm. zwischen 160 und 161° C. siedet und in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sehr gut löslich ist.

3. Tetramethylen-di-thiol:[10])

$$HS \cdot (CH_2)_4 \cdot SH$$

Die Herstellung dieses Mercaptans erwies sich schon als bedeutend schwieriger. Kein 1,4-Dihalogenid des Butans ist leicht zugäng-

---

7) *Löwig, Weidmann:* A. *36.* 322 (1840).
8) *Werner:* J. *1862.* 424.
Gmelin-Kraut: I_1. 415.
9) *Hagelberg:* B. *23.* 1085 (1890)
Autenrieth: B. *32.* 1369 (1899).
10) *v. Braun:* B. *42.* 4572 (1909); *41.* 4252 (1908).

lich. Ich ging nun daran, solche herzustellen und zwar zuerst ausgehend vom Putrescin [11]):

$$H_2N\cdot(CH_2)_4\cdot NH_2 \xrightarrow{2\ C_6H_5\cdot CO\cdot Cl} C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot(CH_2)_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \xrightarrow{PBr_5} Br\cdot(CH_2)_4\cdot Br + 2\,C_6H_5\cdot CN$$

Bereits die Benzoylierung des Putrescins, dann aber besonders die Bromierung des Dibenzoyl-putrescins, zeitigten so schlechte Ausbeuten, daß der Weg große Mengen Putrescin erfordern würde. Die Herstellung des Putrescins aus Cyclohexanaon über die Adipinsäure und deren Amid nach dem folgenden Reaktionsschema liefert kein billiges Produkt [12]).

$$HO\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot OH \longrightarrow H_4NO\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot ONH_4$$

$$H_4NO\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot ONH_4 \longrightarrow H_2N\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot NH_2$$

$$H_2N\cdot CO\cdot(CH_2)_4\cdot CO\cdot NH_2 \xrightarrow{\text{Hoffmannscher Abbau}} H_2N\cdot(CH_2)_4\cdot NH_2$$

Ich suchte nun nach anderen Wegen, um von billigeren Ausgangsmaterialien ausgehend, rascher und eleganter mein Ziel, größere Mengen Putrescin zu erreichen. So versuchte ich die Reduktion des leicht zugänglichen Bernsteinsäurenitriles:

$$Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot Br \xrightarrow{2\ NaCN} NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN\ [13])$$

$$NC\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN \xrightarrow{4\ H_2} H_2N\cdot(CH_2)_4\cdot NH_2\ [14])$$

Die Reduktion nach Bouveault-Blanc mittels Natrium in absolutem Alkohol zeitigte nicht die gewünschten Ausbeuten. Versuche, die Reduktion nach einer neu empfohlenen Methode [15]) mittels Chromoacetat zu bewerkstelligen, verbesserten das Resultat nicht. Das Chromoacetat wurde nach folgender Vorschrift hergestellt [16]):

---

[11]) *v. Braun:* B. *39.* 4124 (1906); J. pr. (2) *39.* 543 (1889).

[12]) *I. G.*-Patent: C. *1911.* I. 938; Frdl. *10.* 106 (1871).

[13]) *Fauconnier:* Bl. [2] *50.* 214 (1888).

[14]) *Rakshit:* Am .Soc. *35.* 444 (1913); C. *1913.* I. 2021.
Ladenburg: B. *18.* 2956 (1885); *19.* 780 (1886).
Lellmann, Würthner: A. *228.* 229 (1885).

[15]) *Graf:* J. pr. (N. F.) *140.* 39 (1934).

[16]) *Graf:* J. pr. (N. F.) *140.* 41 (1934).
Gmelin-Kraut: III_1. 463, 1349.
Péligot: J. pr. *35.* 34 (1845).

Man löst Kaliumbichromat in Salzsäure auf. Stellt man eine Chlorentwicklung unter Aufkochen fest, dann fügt man etwas Alkohol hinzu. Nach dem Klarwerden der Lösung verdünnt man mit etwas Wasser. Die so erhaltene Chromichloridlösung wird nun im Schütteltrichter solange mit Zinkblech geschüttelt, bis die Lösung schön blau ist. Die nun vorliegende Chromochloridlösung versetzt man nun möglichst unter Luftausschluß mit überschüssiger Natriumacetatlösung, worauf ein kristalliner Niederschlag von Chromoacetat entsteht.

Zur Reduktion gibt man die berechnete Menge, unter Luftabschluß filtriertes Chromoacetat in einen Dreihalskolben, fügt Alkohol hinzu und trägt das nötige Succinonitril möglichst rasch ein. Das Ganze wird nun unter Rühren und Durchleiten von Wasserstoff eine Stunde am Rückfluß erwärmt und in dieser Zeit läßt man die nötige Menge in wenig Wasser gelöste Kalilauge zutropfen. Nach dieser Zeit ist das rote Chromoacetat in grünes Chromihydroxyd übergegangen, und das so erhaltene Putrescin kann aufgearbeitet werden. Wie schon vorgängig erwähnt, blieben auch hier die guten Ausbeuten aus. Ein weiterer Versuch, durch die Reduktion von Bernsteinsäure-diäthyl-ester mittels Natrium in absolutem Alkohol das Tetramethylen-glycol zu erhalten und aus diesem das gewünschte Halogenid herzustellen scheiterte, meiner Ansicht nach an der überaus guten Löslichkeit dieses Glycols in Wasser, so daß ich nach einigen Tagen andauernden Extrahierens mit Äther nur sehr wenig Tetramethylen-glycol erhielt [17].

Obwohl ich mir von allen diesen Methoden bei weiterem Ausarbeiten derselben gute Resultate versprach, verließ ich sie aus Mangel an Zeit, um mich einem in der Literatur schon beschriebenen Verfahren [18] zuzuwenden, das nach folgendem Reaktionsschema in kurzer Zeit mit überraschend guten Ausbeuten zum Ziele führt.

$$Br \cdot (CH_2)_3 \cdot Br \xrightarrow{C_6H_5 \cdot OH + NaOH} C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot Br$$

$$C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot Br \xrightarrow{NaCN} C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$$

---

17) *Bouveault: Blanc:* Bl. [3] *31.* 1210 (1904).
Müller: M. *49.* 27 (1928).
Böeseken: R. *34.* 100 (1915).

18) *Marvel, Tanenbaum:* Am. Soc. *44.* 2647 (1922).

$$C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CN \xrightarrow[\text{in alkohol. Lösung}]{\text{vers. mit } H_2SO_4} C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5$$

$$C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CO \cdot OC_2H_5 \xrightarrow{+2\ H_2} C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$$

$$C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot OH \xrightarrow{2\ HJ} C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4\,J + J \cdot (CH_2)_4 \cdot J$$

$$C_6H_5 \cdot O \cdot (CH_2)_4 \cdot J \xrightarrow{2\ HJ} J \cdot (CH_2)_4 \cdot J$$

a) Phenoxypropylbromid: Eine Mischung von 1000 cc. Wasser, 500 gr. Trimethylenbromid und 185 gr. Phenol, werden unter kräftigem Rühren am Rückflußkühler gekocht. Zu der kochenden Lösung werden während einer Stunde 75 gr. in 250 cc. Wasser gelöste Natronlauge zugetropft. Die Lösung wird dann noch 5 Stunden weiter gekocht. Nach dem Erkalten werden die beiden Schichten getrennt. Die obere Schicht, die Wasserschicht, kann weggegossen werden, während die untere Schicht das unveränderte Trimethylenbromid, das Phenoxypropylbromid, sowie andere Reaktionsprodukte enthält. Beim Fraktionieren dieser Schicht im Vacuum erhält man unter einem Druck von 20 mm. bis 136 ° C. ganz reines, unverändertes Trimethylenbromid, während das Phenoxypropylbromid unter den gleichen Bedingungen zwischen 136 und 140 ° C., mit einer Ausbeute von über 80 % überdestilliert.

b) Phenoxypropylcyanid [19]): Eine Mischung von 335 gr. Phenoxypropylbromid, 110 gr. Natriumcyanid, 110 cc. Wasser und 170 gr. 95 %igem Alkohol, wird auf einem Dampfbad während 20 Stunden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben gekocht. Nach dem Abkühlen der Lösung behandelt man diese mit 300 cc. Benzol, dann trennt man die Wasserschicht ab und extrahiert diese nochmals mit wenig Benzol. Von den beiden vereinigten Benzolextrakten wird nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Vacuum fraktioniert. Man erhält das Phenoxypropylcyanid unter einem Druck von 16 mm. und einer Siedetemperatur von 145—148 ° C. in einer Ausbeute von 95 %. Der Schmelzpunkt liegt bei 43 ° C. [20]).

c) Phenoxybuttersäure-äthylester [21]): Eine Lösung von 200 gr. 95%igem Äthylalkohol, 100 gr. konzentrierter Schwefelsäure der

[19]) *Lohmann:* B. *24.* 264 (1891).

[20]) Lit. 41—42 ° und 46 ° C.

[21]) *Powell, Adams:* Am. Soc. *42.* 652 (1920).

Dichte 1,84 und 160 gr. Phenoxypropylcyanid werden 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich Ammoniumsulfat in Kristallen ab. Die filtrierte Lösung wird in einen Scheidetrichter gebracht und von der unteren Schicht befreit. Die obere Schicht, die aus fast ganz reinem Phenoxybuttersäure-äthylester besteht, wird mit Wasser gewaschen, um von eventuell anhaftendem Ammoniumsulfat zu befreien. Man extrahiert nun, nachdem man die beiden Schichten getrennt hat, das Waschwasser einmal mit wenig Benzol und gibt letzteres zu der Esterschicht. Um von möglicherweise noch vorhandener Säure zu befreien, schüttelt man mit Sodalösung gut durch, dann trocknet man nach dem Trennen der Schichten die Benzollösung über Natriumsulfat. Der Ester wird im Vacuum destilliert. Er siedet unter einem Druck von 10 mm. bei einer Siedetemperatur von 153 ° C. Die Ausbeute an reinem Phenoxybuttersäure-äthylester beträgt 82 %.

d) Phenoxybutylalkohol[22]): Ein Dreihalskolben, 3 Liter fassend, ist mit einem sehr gut wirkenden, ca. 2,5 cm. weiten und 2 Meter langen Rückflußkühler, einem sehr guten Rührer und einem Tropftrichter versehen. Der Kühler trägt ein großes Chlorkalziumrohr, und die ganze Apparatur muß peinlichst getrocknet sein. In diesen Kolben bringt man 110 gr. frisch geschnittenes Natrium und 250 cc. längere Zeit über Natrium getrocknetes Toluol. Mit einem Ölbad wird nun das Natrium zum Schmelzen gebraucht. Nun bringt man den Rührer in Bewegung und läßt langsam abkühlen. Der Rührer muß so rasch laufen, daß das erstarrende Natrium sich nicht mehr zusammenballen kann, sondern fein verteilt bleibt. Ist dies nun der Fall, so läßt man eine Lösung von 100 gr. Phenoxybuttersäureäthylester in 150 cc. höchst absolutem Alkohol aus dem Tropftrichter so rasch als nur möglich zufließen (innerhalb zwei Minuten). Innerhalb der nächsten 10 Minuten fügt man noch 500 cc. absoluten Alkohol hinzu. Während der ganzen Periode muß immer heftig gerührt werden. Nach ungefähr 15 Minuten ist nun alles Natrium verschwunden und man fügt 300 cc. Wasser zur Zersetzung des Natriumäthylats hinzu. Man kocht das Ganze nochmals mit Hilfe des Ölbades für ungefähr 30 Minuten auf, um die Verseifung allen unreduzierten Esters zu vervollständigen. Nach dem Ersetzen des Rückflußkühlers durch einen absteigenden Liebig'schen Kühler, destilliert man allen Alkohol ab. Den Rück-

22) *Levene, Allen:* J. Biol. Chem. *27*, 443.

stand löst man in 500 cc. Wasser. Nach dem Trennen der beiden entstehenden Schichten wird die untere Schicht einmal mit Äther gewaschen. Zur oberen Schicht fügt man 200 cc. Wasser und 200 cc. Äther, schüttelt gut durch und trennt wiederum die beiden Schichten. Die kombinierten Ätherlösungen werden nochmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat fraktioniert. Der Phenoxybutylalkohol destilliert unter einem Druck von 11 mm. bei 147 ° C. Die Ausbeute beträgt 65 %.

e) Tetramethylenjodid: Da ich in einem früheren Versuche feststellen konnte, daß die Überführung des Tetramethylenbromids in das gewünschte Tetramethylendithiol mit Kaliumsulfhydrat nur schlechte Ausbeuten zeitigte [23]), stellte ich das Tetramethylenjodid her, um dann, wie wir später sehen werden, aus diesem das Mercaptan zu gewinnen.

Zur Herstellung des Dijodids [24]) verkocht man den Phenoxybutylalkohol während 12 Stunden mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure, vom spezifischen Gewicht 1,70, am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen bringt man die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und verdünnt mit Wasser. Am Boden scheidet sich nun das Tetramethylenjodid und Phenoxybutyljodid ab, welche man abtrennt. Die Wasserschicht wird noch mit etwas Benzol gewaschen und der Extrakt mit der Hauptportion vereinigt. Um das vorhandene Phenol zu entfernen, wäscht man diese noch mit einer 1 %igen Natriumhydroxydlösung. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird im Vacuum fraktioniert. Man erhält eine 25 %ige Ausbeute an, unter 25 mm. Druck bei 145—147 ° C. siedendem Dijodid und eine 63 %ige Ausbeute an, unter 19 mm. bei 165—169 ° C. siedendem Phenoxybutyljodid. Beim nochmaligen Verkochen dieses Phenoxybutyljodids mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure erhält man jetzt die Hauptmenge an Tetramethylenjodid in einer Ausbeute von 73 %.

Der weitere Weg war die Umsetzung des Di-jod-butans zum Bis-dithio-urethan [25]):

$$J \cdot (CH_2)_4 \cdot J \xrightarrow{2\ NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot NH_4} NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot (CH_2)_4 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$$

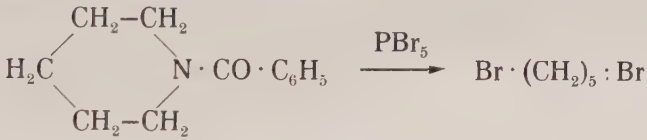
23) *v. Braun:* B. *42.* 4570 (1910).
24) *Sumner, Withrow:* Am. Soc. *42.* 674 (1920).
25) *v. Braun:* B. *42.* 4572 (1910).

Man läßt eine Mischung der alkoholischen Lösung des Dijodids mit frisch bereitetem Ammoniumdithiocarbamat[26]) einige Zeit stehen. Man beobachtet, daß die gelbe Farbe des Carbamats langsam verschwindet und einer weißen, flockigen Verbindung, dem Bis-dithio-urethan Platz macht. Nach 24 Stunden fällt man diese durch Wasserzusatz vollständig aus und nutscht ab. Nun verkocht man den Niederschlag während einer halben Stunde auf dem Wasserbade mit einer wässerigen Kalilauge. Nach dem Erkalten und Filtrieren säuert man etwas an und schüttelt das sich ausscheidende Tetramethylen-di-thiol mit Äther aus.

$$H_2N \cdot CS \cdot S \cdot (CH_2)_4 \cdot S \cdot CS \cdot NH_2 \xrightarrow{H \cdot OH} HS \cdot (CH_2)_4 \cdot SH$$

Die Ätherlösung wird zur Befreiung der sich gebildeten Rhodanwasserstoffsäure mit Wasser gewaschen. Anschließend wird getrocknet und fraktioniert. Das Tetramethylen-di-thiol siedet unter 11 mm. bei 75—76 ° C. Die zur Charakterisierung hergestellte Dibenzoylverbindung schmilzt bei 49,5 ° C.[27]).

4. Pentamethylen-di-thiol:[28])



$$Br \cdot (CH_2)_5 \cdot Br \xrightarrow{2\ KSH} HS \cdot (CH_2)_5 \cdot SH$$

Das Pentamethylenbromid[29]) wurde hergestellt durch inniges Mischen und nachheriger Destillation von N-Benzoyl-piperidin mit Phosphorpentabromid. Das erhaltene Rohprodukt wird vom anhaftenden Benzonitril durch Mischen mit Petroläther und Schütteln mit concentrierter Schwefelsäure befreit[30]). Der Siedepunkt für das Pentamethylenbromid liegt für einen Druck von 13 mm. bei 102 ° C.

Das gewünschte Pentamethylen-di-thiol wurde aus dem Dibromid analog dem Äthylen-di-thiol gewonnen. Es siedet unter 15 mm. bei 107 ° C.

---

26) *Zeise:* Schweigger's Journal f. Chem. u. Phys. *41.* 172; 176.
27) Lit. 49 ° C.
28) *Autenrieth, Geyer:* B. *41.* 4252 (1908).
29) *v. Braun:* B. *37.* 3210 (1904).
30) *Clarke:* Soc. *103.* 1703 (1913).

III. Lösungsmittel.

Die Acidität der eben aufgeführten Mercaptane wurde in den vier Alkoholkonzentrationen 95; 77,8; 60; 42,3 Vol. % gemessen.

Um immer mit Sicherheit die gleichen Alkoholkonzentrationen zu erhalten, wurde zuerst 100 % iger Alkohol hergestellt, was auf folgende Art und Weise geschah:

Käuflicher Alkohol wurde mehrere Tage in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben über frisch geglühtem Kalziumoxyd auf dem Wasserbade gekocht und zum Schluß unter Berücksichtigung eines großen Vor- und Nachlaufs, abdestilliert. Die Mittelfraktion wurde in einer mit Glasschliffen aufgebauten Apparatur unter langsamem Durchströmen von trockenem Stickstoff einen Tag über Kalziumspänen gekocht. Nach dem Abdestillieren von den Rückständen, wobei wiederum ein großer Nachlauf weggelassen wurde, destillierte man diesen bereits hochabsoluten Alkohol noch zweimal in einer Schliffapparatur unter völligem Luftausschluß. Die Apparatur wurde zu diesem Zwecke evacuiert, so daß der Alkohol bei ca. 20 ° C. überdestillierte. Auch hier wurden wiederum größere Vor- und Nachläufe abgetrennt. Der so erhaltene Alkohol wurde nun einer eingehenden Prüfung unterworfen. Es zeigte sich, daß er ganz beträchtliche Mengen Ammoniak enthielt, die er von dem in den Kalziumspänen reichlich vorkommenden Kalziumnitrid erhalten haben dürfte. Zwecks Beseitigung des Ammoniaks, neutralisierte man den Alkohol mittels eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure pro Liter Alkohol, gegen Methylrot. Jetzt wurde dieser Alkohol noch dreimal unter Luftabschluß destilliert. Auf diesem Wege gelangt man zu einem ganz einwandfreien, absoluten Alkohol.

Eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichts im Pyknometer ergab den Wert $d\,^{15}/_{4} = 0{,}7936$, welcher genau mit dem in der Literatur [31]) vermerkten spezifischen Gewicht des 100 % igen Alkohols übereinstimmt.

Den zur Messung verwendeten 95 % igen und 60 % igen Alkohol erhielt ich durch Einpipettieren von 475 cc. bezw. 300 cc.

---

31) *Landolt-Börnstein:* Phys. u. Chem. Tabellen.

des absoluten Alkohols in einen 500 cc. fassenden Maßkolben und Auffüllen bis zur Marke mit Leitfähigkeitwasser, welches von der Firma Dr. Fränkel und Dr, Landau, Berlin, bezogen wurde. Nachdem der Kolben über Nacht in einem auf genau 20 ° C. eingestellten Thermostaten gestanden hatte, füllte ich den durch Kontraktion entstandenen Volumverlust mit Leitfähigkeitswasser nach. Alle bei der Messung verwendeten Maßkolben, Büretten, Pipetten etc. wurden vor dem Gebrauch genau geeicht.

Über die Herstellung des 77,8 % igen, bezw. 42,3 % igen Alkohols soll im folgenden Kapitel die Rede sein.

IV. Lösungen.

Alle zur Messung hergestellten Mercaptane wurden gleich nach der Reingewinnung wie folgt aufbewahrt:

Kleine, dünnwandige Glaskügelchen[32]), welche durch Ausblasen von Kapillaren erhalten wurden und ein Leergewicht von ca. 0,01 g. besitzen, füllte ich mit Wasserstoff, indem ich sie in einem Saugröhrchen evacuierte und dann Wasserstoff einströmen ließ. Anschließend wurden diese Kügelchen genau gewogen und mit dem Kapillarhals nach unten in ein, das Mercaptan enthaltendes Saugröhrchen eingestellt. Nun wurde erneut evacuiert und dann wiederum Atmosphärendruck zugelassen, wodurch sich diese Kapillarampullen langsam anfüllten. Nach dem Zuschmelzen der Kapillare in einem Mikroflämmchen, Baden in Alkohol und Trocknen, wurden sie wieder auf die Waage gebracht und so auf 10^{-5} g. genau gewogen und der Inhalt festgestellt. Bis zur Messung wurden diese Kügelchen, deren Inhalt durchschnittlich 0,1 g. betrug, in einem eigens dazu hergestellten Holzkästchen aufbewahrt.

Zur Messung selbst, zermalmte man diese Ampullen in einem geeichten, 25 cc. fassenden, mit dickwandigem Spitzboden versehenen Glasgefäß unter Zuhilfenahme eines Glasstabes, dann füllte man bis zur Marke mit Alkohol der gewünschten Konzentration, von genau 20 ° C. auf.

---

32) *Egli, Hans:* Dissertation Zürich 1935.

Auf gleiche Weise wurde die alkoholische Natronlauge, die zur Messung Verwendung fand, hergestellt. Man füllt Öllauge, die durch Lösen festen Ätznatrons in Platingefäßen erhalten wurde, auf die eben beschriebene Weise in Kapillarampullen mit ca. 0,2 g. Inhalt und stellte durch Wägung den genauen Inhalt fest. Damit die Lauge aber nicht aus dem Glas Kieselsäure herauslösen kann, wurden die Kügelchen vor dem Tarieren innerlich mit einer Paraffinhaut überzogen, was wie folgt geschah:

Die Kapillarampullen wurden mit einer Äther-Paraffinlösung, welche nur sehr wenig Paraffin enthielt, vollgesogen und der Äther durch längeres Erwärmen im Vacuum ausgetrieben. Erst jetzt wurden die Kügelchen tariert, gefüllt und gewogen.

Einige dieser Ampullen wurden mit einer genau eingestellten ca. $^1/_{10}$ normalen Schwefelsäure gegenüber Phenolphtalein und Methylorange titriert und so der genaue Gehalt an Natriumhydroxyd festgestellt. Zugleich konnte durch diese Titration die Abwesenheit von Kohlensäure festgestellt werden, da sich die Werte für die beiden Indikatoren lediglich durch die, durch das verschiedene Umschlagsgebiet derselben bedingte Menge Schwefelsäure unterschieden. Folgendes Beispiel soll dies näher erläutern:

Zur Titration einer gewissen Menge Natronlauge brauche man 19,50 cc. einer genau $^1/_{10}$ normalen Schwefelsäure für Phenolphtalein und 19,70 cc. für Metylorange als Indikator. Das Titrationsvolumen betrage im Endpunkt der Titration 100 cc. Das p_H beim Umschlag des Methylorange ist 3,7. Die Wasserstoffionenkonzentration dieser austitrierten Lösung ist somit $10^{-3,7}$ Gramm-Mole pro Liter. Für unsere 100 cc. sind dies demnach $^1/10 : 10^{-3,7} = 10^{-4,7} = 2 \cdot 10^{-5}$ Grammole, was 0,2 cc. einer $^1/10$ normalen Lösung entspricht. Wie wir sehen, deckt sich dieser Wert genau mit der tatsächlich gefundenen Differenz.

Ein genau geeichtes, 200 cc. fassendes, mit dickwandigem Spitzboden versehenes Glasgefäß diente zum Auflösen der Lauge.

Zum Abmessen der Lösungen, benutzte ich drei, je 10 cc. fassende Mikrobüretten, die je nach Inhalt mit Chlorkalziumrohr, Natronkalkrohr oder mit beidem versehen waren. Die eine Bürette enthielt genau 95 % igen (bezw. 60 % igen) Alkohol, die zweite Leitfähigkeitswasser und die dritte, in 95 % igem (bezw. 60 %-igem) Alkohol gelöste Natronlauge. Die Mischung selbst wurde

durch Einfließenlassen von berechneten Mengen Alkohol und Lauge in ein mit Schliffstopfen versehenes Kölbchen bewerkstelligt.

Die Lösungen mit 77,8 % igem, bezw. 42,3 % igem Alkohol wurden jeweils dadurch erhalten, daß man noch die berechnete Menge Leitfähigkeitswasser zufließen ließ.

Die fertig gemischten Lösungen waren durchwegs ca. 0,002 molar und enthielten korrespondierende Säure und Base, also $HS \cdot (CH_2)_n \cdot SH$ und $HS \cdot (CH_2)_n S^-$ oder $HS \cdot (CH_2)_n \cdot S^-$ und $^-S \cdot (CH_2)_n \cdot S^-$ im ungefähren Verhältnis 1 : 1 (abgesehen von der Hydrolyse).

V. Die Messung.

Wie bereits angedeutet, wurden in vorliegender Arbeit die α,Ω-di-Thiole des Aethans, Propans, Butans und Pentans zur Messung herangezogen und die elektromotorischen Kräfte folgender Ketten gemessen:

Pt,H_2	0,002 $HS \cdot (CH_2)_n \cdot SH$ 0,002 $HS \cdot (CH_2)_n \cdot S^-$ in 42,3; 60; 77,8 und 95 % igem Alkohol	KCl ges. Hg, Hg_2Cl_2

und

Pt,H_2	0,002 $HS \cdot (CH_2)_n \cdot S^-$ 0,002 $^-S \cdot (CH_2)_n \cdot S^-$ in 42,3; 60; 77,8 und 95 % igem Alkohol	KCl ges. Hg, Hg_2Cl_2

Zur Messung wurde die von *Schwarzenbach* [33]) mit Erfolg auf luftempfindliche Substanzen angewandte Elektrode, wie sie in Fig. I wiedergegeben ist, verwendet. Der Arbeitsgang war kurz folgender:

Nachdem mit Hilfe der Gegenelektrode G, durch langsame Elektrolyse von bleihaltiger [34]) Platinchlorwasserstoffsäure auf der Elektrode E ein gleichmäßiger Überzug von Platinmoor erzeugt

---

33) *Schwarzenbach, Egli:* Helv. *17*. 1183 (1934).

34) *Ostwald-Luther:* 4. Auflage, Seite 508.

war, wurde das Elektrodengefäß (im Folgenden kurz Elektrode genannt) nach mehrmaligem Durchspülen mit destilliertem Wasser und Alkohol, mit heißer Luft getrocknet. Hat man dann bei der erkalteten Elektrode die beiden Hähne U und O mit einer säurefreien Vacuumfettschicht überzogen, so kann man sie an den Wasserstoffbehälter ansetzen, wo sie nun mit möglichst viel Wasserstoff durchgespült wird. Der Wasserstoff wird in einer speziellen Schliffapparatur elektrolytisch hergestellt und nach allen Regeln der Kunst gereinigt und getrocknet (er passiert: KOH, glühenden Platindraht, Natronkalk, Chlorkalzium und Phosphorpentoxyd). An dieser Apparatur ist noch ein Niveaurohr angebracht, welches es gestattet, durch Senken und Heben die zu messende Flüssigkeit in die Elektrode einzusaugen, beziehungsweise Wasserstoffdruck auf letztere zu geben. Dies geschieht jeweils nach dem Einsaugen der Meßflüssigkeit und dem Schließen des untern Hahns U, worauf auch der obere Hahn O geschlossen wird. Jetzt wird die Elektrode von der Wasserstoffapparatur weggenommen und das untere Rohrende bei A mit einem Mikrovacuumschlauchstückchen, durch welches man einen Glasstiften steckt, verschlossen. Damit das Platinmoor gleichmäßig mit Wasserstoff beladen wird, spannt man die Elektrode in einen Rahmen, welcher durch einen Motor eine Stunde lang gleichmäßig langsam gedreht wird. Nun enfternt man den Glasstiften, öffnet den Hahn U, damit sich der in der Elektrode herrschende Überdruck ausgleichen kann und schiebt von A her eine, mit gesättigter Kaliumchloridlösung hergestellte Agar-Agar-Kapillare, wie sie Fig. II darstellt, durch den Hahn U bis gegen E, bis der Vacuumschlauch bei der Verdickung D der Kapillare gut abschließt. Diese Kapillare dient dazu, den Kontakt zwischen der Elektrode E und der, die Verbindung mit der Vergleichselektrode vermittelnden, gesättigten Kaliumchloridlösung herzustellen, in welche das untere Ende der Elektrode während der Messung eintaucht. Zur Messung werden je drei Elektroden mit derselben Meßflüssigkeit gefüllt und gleichzeitig gemessen. Gleich nach dem Füllen, bis zur Beendigung der Messung bleiben die Elektroden in einem auf genau 20 ° C. gehaltenen Lufthermostaten, in welchem sich auch die Vergleichselektroden, sowie alle zur Messung verwendeten Lösungen und Meßgeräte befinden. Nach ca. einer halben Stunde nach Ausgleich des Wasserstoffüberdrucks sollten die mit Hilfe des Potentiometers gemessenen Potentiale den

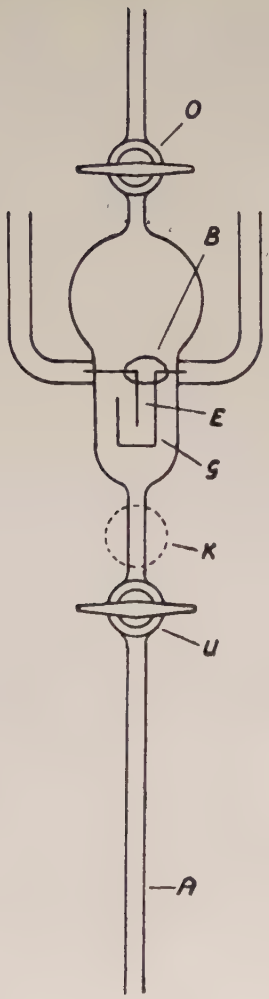


FIG. I.

FIG. II.

Es bedeuten: A = unteres Ende der Elektrode
B = Bleiglas zur Befestigung von E und G
D = kommt beim Einführen der Agar-Agarkapillare bis A und wird dort mit Mikrovacuumschlauch sistiert.
E = mit Platinmoor beladene Elektrode
G = Gegenelektrode zum Platinieren von E
K = versuchsweise eingeblasene Erweiterung
O = oberer Hahn
U = unterer Hahn

richtigen Wert erreicht haben und somit auch übereinstimmen. Leider war dies nicht der Fall. Es zeigten sich ungewöhnliche Unregelmäßigkeiten, deren Ursprung zuerst herausgefunden sein wollte. So ging ich daran, die Elektroden frisch zu platinieren. Der Erfolg blieb aus. Die Elektroden wurden nach allen möglichen Arten getrocknet, aber es war wiederum keine Besserung zu entdecken. Auch ein vorheriges Durchspülen mit der Meßflüssigkeit und nachheriges Aufsaugen einer frisch bereiteten, gleich zusammengesetzten Meßlösung half nichts. Der Fehler konnte also nicht am Platinmoor und nicht an der Trocknungsart der Elektrode liegen. Ein kathodisches Polarisieren der Elektrode wirkte nur beim Messen von reinem Alkali günstig. Es zeigte sich jedoch, daß bei langem Stehenlassen der Elektroden das Potential anstieg und die Werte sich annäherten. Es wurde mir klar, daß es sich hier nicht um Vergiftungserscheinungen handeln konnte, sondern lediglich um ein sehr langsames Einstellen des Potentials, was beispielsweise auch eintritt, wenn die Elektrode zu kurze Zeit gedreht wird. Es zeigte sich nun, daß beim Einführen der Agar-Agar-Kapillare noch etwas von der Lösung aus dem Schaft U—A ins Innere der Elektrode gepreßt wurde. Dieser Teil der Lösung ist vorher durch den Hahn U von der Wasserstoffatmosphäre getrennt und dadurch sauerstoffhaltig, wodurch der obige Effekt erklärlich wird. Die Dimercaptane sind im Gegensatz zu den von *Egli* [32]) gemessenen Thiophenolen sehr luftempfindlich. In dem Schaft U—A scheiden sich gerne Oxydationsprodukte ab. Deren Bildung kann zur Erklärung der schlechten Potentialeinstellung herangezogen werden. In der Tat zeigte sich, daß beim Einblasen einer kugelförmigen Erweiterung oberhalb von U, was in Fig. I punktiert eingezeichnet ist, eine Verbesserung der Resultate eintrat. Nachdem nun die Fehlerquelle gefunden war, erschien es als naheliegend, einen Weg zu suchen, bei dem man ohne die verhängnisvolle Agar-Agar-Kapillare auskommt. Die Frage lautete also: Wie kann der durch Entfernung dieser Kapillare entstehende Widerstand zwischen Elektrode und gesättigter Kaliumchloridlösung überbrückt werden?

Der einzige Ausweg schien mir die Anwendung eines Röhrenpotentiometers zu sein. Ein nach den Angaben von *Schwarzenbach* ausgebautes Röhrenpotentiometer kam mir hier zu Hilfe. Sein

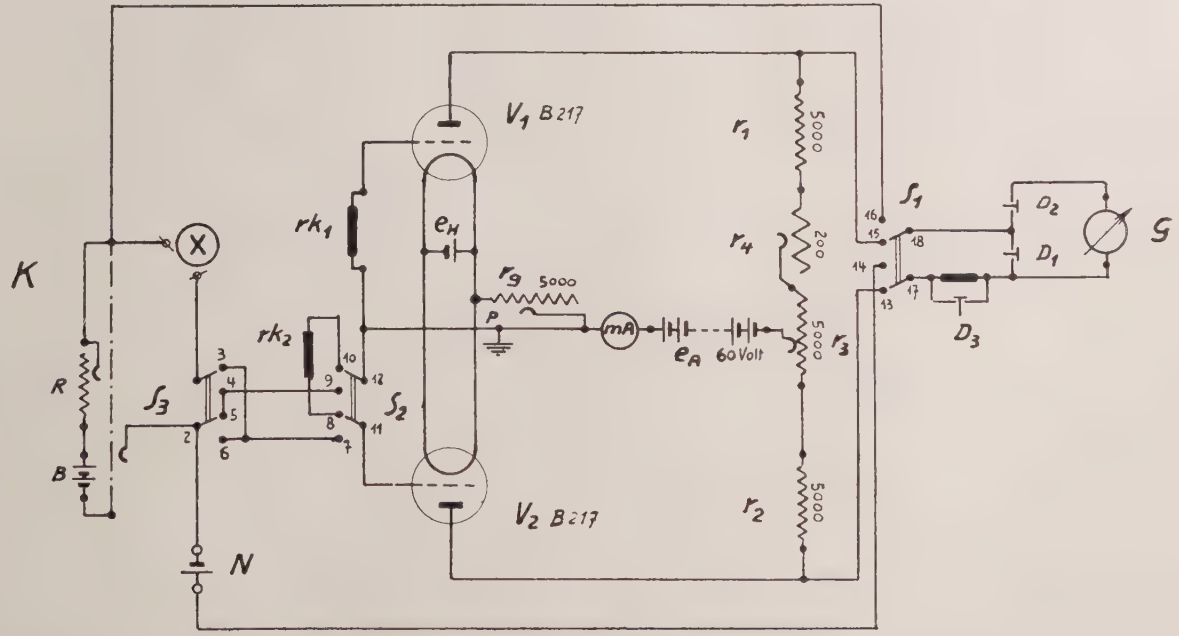
---

[32]) *Egli, Hans:* Dissertation Zürich 1935.

Es bedeuten:

V = Elektronenröhren (Trioden) (Philips B 217)
B = Akkumulator (2 Volt)
R = Stöpselwiderstand (10000 Ohm)
K = Kompensationsapparat (15000 Ohm)
N = Normalelement
X = zu messende Zelle
mA = Milliampèrem. (0—6 mA)
e_H = Heizspannung (2 Volt)
e_A = Anodenspannung (60 V.)
r_{k_1} = auswechselbarer Widerstand 1—10 Meg-Ohm)
r_{k_2} = dt. = r_{k_1}
r_1, r_2 u. r_5 = konstante Widerstände (5000, 5000, 10000 Ohm)
r_3 u. r_4 = veränderl. Drehreostaten (0—5200 Ohm)
r_g = veränderl. Gitterwiderstand
S_1, S_2 u. S_3 = Umschalter (6pol.)
D_1, D_2 u. D_3 = Drücker
1—18 = Punkte für die Erläuterung

VI. Schema des Röhrenpotentiometers.



Schema (Seite 21), soll uns mit dessen Arbeitsweise vertraut machen. Dieses Schema ist besonders deshalb interessant, weil mit dessen Hilfe nicht nur Potentialänderungen, sondern direkt absolute Potentialdifferenzen gemessen werden können, wie diese *Schwarzenbach* [35]) [36]) zeigte.

Wenn man bei einer Elektronenröhre eine Spannung zwischen Anode und Heizdraht legt, so fließt ein Strom von der Anode zum Heizdraht, der bei Änderung der Gittervorspannung oder des Gitterwiderstandes stark schwankt, mit diesen Größen aber in keinem einfachen Zusammenhang steht. Röhrenpotentiometer arbeiten nun fast immer derart, daß das zu messende Potential der Zelle X kompensiert oder unkompensiert, zum Teil als Gittervorspannung benützt wird und dabei die auftretenden Änderungen des Anodenstromes beobachtet werden.

In einfachen Schaltschemen wird nur mit einer einzigen Elektronenröhre gearbeitet, Die primitivste Form funktioniert dann so, daß der Anodenstrom bei verschiedenen Gittervorspannungen durch das unbekannte Potential gemessen wird und der Zusammenhang zwischen Ersterem und Letzterem empirisch durch eine Eichkurve ermittelt wird. Diese Form leistet dann gute Hilfe, wenn nur rohe Potentialänderungen von x festgestellt werden sollen, wie dies bei potentiometrischen Titrationen der Fall ist. Solche Potentialänderungen können auch bei sehr großen inneren Widerständen der Zelle X ohne weiteres registriert werden [37]).

Die erste Verfeinerung erfährt diese Apparatur durch die Einführung eines Kompensationsapparates. Das unbekannte Potential am Gitter wird kompensiert bis der Anodenstrom die alte Größe wieder erreicht hat [38]). Aber auch dieses Schaltschema kann nur zum Vergleichen verschiedener Potentiale dienen, denn der am Kompensationsapparat abgelesene Wert hängt vom inneren Widerstand der zu messenden Zelle ab. Bei Messungen mit der Glaselektrode bewähren sich diese Apparate ausgezeichnet [39]).

Die Empfindlichkeit dieses Schaltschemas kann wesentlich erhöht werden, wenn zwei Elektronenröhren Verwendung finden, deren Widerstände für den Anodenstrom in eine Wheatstone'sche

---

35) *Schwarzenbach:* Helv. *13*. 865 (1930).
36) *Treadwell, W. D., Schwarzenbach, G.:* Helv. *11*. 389 (1928).
37) *Treadwell, W. D.:* Helv. *8*. 89 (1925).
38) Literaturzusammenstellung bei Müller: Z. El. Chem. *38*. 424 (1932).
39) dto.

Brücke eingebaut werden [40]). Man hat dann eine Vergleichsröhre V_1 und eine Arbeitsröhre V_2. Die Letztere nimmt auf das Gitter das kompensierte Potential der Zelle X auf. Das Kompensationspotential wird solange verändert, bis die Wheatstone'sche Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Derartige Schaltschemen sind außerordentlich empfindlich und leistungsfähig. Das am Kompensationsapparat gemessene Potential hängt aber immer noch vom inneren Widerstand der Zelle X ab. Dies schadet nichts, wenn dieses ungefähr konstant ist, z. B. bei p_H-Messungen verschiedener Lösungen mit Hilfe ein- und derselben, geeichten Glaselektrode. Der ganze Widerstand dieses Systems ist dann derjenige der Glaswandung, die ja bei jeder Messung dieselbe ist.

Ich konnte dieses System nicht anwenden, da ich mit verschiedenen, wenn auch nicht sehr großen Widerständen meiner Zellen zu rechnen hatte und ich absolute Potentialdifferenzen messen mußte. Die Abhängigkeit der Potentialmessung vom Widerstand der Zelle kommt dadurch zu Stande, daß die beiden Röhren V_1 und V_2 bei verschiedenen Gitterwiderständen verschiedene Charakteristiken zeigen.

Die Möglichkeit, absolute Potentialdifferenzen zu messen, wird nun dadurch erreicht, daß durch Umpolen das kompensierte Potential in verschiedenem Richtungssinn auf das Gitter der Arbeitsröhre gelegt wird. Man erhält dann zwei Potentialmessungen, bei denen das eine Mal die durch den Widerstand bedingte Zusatzspannung der Arbeitsröhre zu dem richtigen Potentialwert in positivem Sinne, das andere Mal in negativem Sinne hinzukommt. Addiert oder subtrahiert man diese Zusatzspannung, je nach der Polung des Kompensationsapparates K zu dem wirklichen Potential von X, so erhält man das am Kompensationsapparat abgelesene Potential. Umgekehrt erhält man also den Wert für X aus dem arithmetischen Mittel der beiden Werte P_1 und P_2, die sich auf dem Kompensationsapparat ergeben, wenn man den letzteren in den zwei verschiedenen Richtungssinnen in die Brücke einschaltet. Dies zu tun, gestattet der im Schema eingezeichnete Schalter S_3. Wie am Schlusse dieses Kapitels noch gezeigt wird, kann durch Anpassen des Widerstandes r_{k_1} an denjenigen der Zelle X eine

---

40) Literaturzusammenstellung bei Müller: Z. El. Chem. 38. 425 (1932).

sehr kleine Differenz der beiden abzulesenden Werte P_1 und P_2 erreicht werden.

In Kürze noch einige Worte über die Geräte. Das als Nullinstrument dienende, hochempfindliche Spiegelgalvanometer (10^{-9} A.) sowie der Kompensationsapparat, der ein Ablesen auf 7 Stellen erlaubt, stammen aus der Firma Trüb, Täuber & Co., Zürich. Das Röhrenpotentiometer wurde in der elektro-technischen Werkstätte meines Bruders zu einem einfachen, kleinen Apparat zusammengebaut. Die Schalter S_1, S_2 und S_3 wurden alle auf eine Achse montiert (Spezialschalter), so daß je durch eine Viertelsdrehung dieser Achse eine der folgenden vier Schaltungen möglich ist. (Die Zahlen beziehen sich auf die Punkte der Zeichnung, die miteinander verbunden sind.)

Schaltung I. (17—14; 18—16; Punkte 1 und 2 sind offen.) Das Galvanometer ist in dieser Stellung über das Normalelement N mit dem Kompensationsapparat K verbunden. Diese Schaltung erlaubt es, mit Hilfe des Normalelements den Kompensationsapparat zu eichen.

Schaltung II. (17—13; 18—15; 12—10; 11—8).

In dieser Stellung ist das Galvanometer G in den Röhrenkreis eingeschaltet. Der Schalter S_2 macht mit dem Widerstand r_{k_2} Kontakt, welcher zum Ausbalancieren der Brücke dient und gleich groß ist wie r_{k_1}. In dieser Stellung wird durch Änderung der Widerstände r_3 und r_4 die Brücke ins Gleichgewicht gebracht.

Schaltung III. (17—13; 18—15; 12—9; 11—7; 3—1; 5—2).

Das Galvanometer behält Kontakt mit dem Röhrenkreis, welcher nun über die Schalter S_2 und S_3 mit dem Kompensationsapparat K und der Zelle X verbunden ist. In dieser Stellung kompensiert man den Ausschlag des Galvanometers mit Hilfe des Kompensationsapparates und liest auf dem letzteren den ersten Wert, P_1 ab.

Schaltung IV. (17—13; 18—15; 12—9; 11—7; 1—4; 2—6).

Mit Ausnahme von S_3 bleiben alle Verbindungen gleich. Durch Drehung von S_3 aber wird der ganze Kompensationsapparat umgepolt und man kann nach erneutem Kompensieren auf dem Kompensationsapparat den Wert P_2 ablesen. Wie bereits erwähnt, erhält man aus dem arithmetischen Mittel der beiden Werte P_1 und P_2 den genauen Wert für X.

Noch kurz einige Erläuterungen der restlichen Bezeichnungen. Der Taster D_1 dient zum Arretieren des Galvanometers. Beim Drücken desselben kann das stetig im Kreis eingeschaltete Galvanometer ausschlagen, während D_2 beim Hinunterdrücken ein Ausschalten aus dem Kreise und somit ein freies Schwingen des Galvanometers gestattet. Das Drücken von D_3 erlaubt ein Überbrücken des im Galvanometerkreise eingeschalteten Widerstandes r_5, was eine erhebliche Vergrößerung der Empfindlichkeit des Galvanometers verursacht.

Das in obigen Worten kurz skizzierte Instrument gestattet uns nun genaue Potentialmessungen über Widerstände von einigen 10 Meg-Ohm auszuführen. Allerdings ging es auch hier nicht ohne neue, große Schwierigkeiten, welche an Hand des Schemas kurz erläutert werden sollen. Wie so oft, war auch hier die Behebung der Fehler selbst eine Kleinigkeit, dagegen benötigte man zum Auffinden der Fehlerquellen oft mehrere Tage. Es zeigte sich jedoch, daß alle Fehler, ohne Ausnahme, auf mangelnde Isolation des Röhrenpotentiometers und der übrigen zur Meßapparatur gehörenden Teile zurückzuführen waren. Es wurde z. B. festgestellt, daß das Galvanometer einen Ausschlag zeigte, wenn man das Glasgefäß des im Kompensationskreis eingeschalteten Akkumulators B mit der Hand berührte, oder mit andern Worten, dieses Glasgefäß erdete. Dies bedeutet, daß dieses Gefäß mit einer Oberflächenschicht überzogen ist, sowie, daß die Erdung dieses Teiles der Apparatur, wenn auch über sehr große Widerstände zu Fehlresultaten führen muß. Aus dem Schema erklärt sich diese Erscheinung leicht folgendermaßen: Da der Punkt P der Apparatur von Grund auf geerdet ist, so fließt bei der Erdnung von B ein Strom über die Erde zum Gitter und entzieht sich dadurch der Kompensation durch das Kompensationsgerät. Natürlich befindet sich die Brücke jetzt nicht mehr im Gleichgewicht und das Galvanometer muß ausschlagen. Diese gleiche Erscheinung tritt selbstverständlich noch an unzählig vielen andern Punkten der Apparatur auf, wie dies ja auch aus dem Schema leicht zu ersehen ist. Um diesen Fehlern nun rascher auf die Spur zu kommen, wurde X durch die bekannte Spannung eines Normalelementes ersetzt und alle Punkte systematisch geerdet, sowie die dabei auftretenden Ausschläge des Galvanometers je nach ihrer Richtung registriert. Daraus ließ sich nun feststelen, in welchem Teil der

Apparatur die noch vorhandenen Fehler zu suchen waren. Als vielleicht nicht alltägliches Beispiel möchte ich noch anführen, daß ein gut isoliertes Kabel, wie es zu Installationszwecken verwendet wird und eine längere Strecke der Wand entlang führte, frei aufgehängt werden mußte, da es Erdschluß zeigte. Schließlich mußte die ganze Apparatur auf dicke Glasplatten oder auf Glastrichter gestellt werden, die ihrerseits nochmals auf dicken Paraffinklötzen gelagert waren. Jetzt erst waren alle Fehler beseitigt und die Messungen verliefen absolut reibungslos.

Mit der Einführung dieses neuen Kompensationsgerätes, welches ein Weglassen der Agar-Agar-Kapillaren ermöglichte, waren die Unsicherheiten in der Potentialmessung plötzlich und gänzlich behoben. Elektroden, die jetzt noch schlechte Werte lieferten, waren recht selten und immer auf ungenügende Platinierung zurückzuführen. Es zeigte sich einzig, daß evtl. von einer früheren Messung her auf der Elektrode zurückgebliebene Spuren von Dimercaptan oder deren Oxydationsprodukten störend wirkten. Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wurden die Elektroden nach jeder Messung gewaschen und einige Stunden in conc. Salpetersäure gelegt. Vor der neuen Messung wurden sie gut gespült, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und waren nun verwendungsbereit.

TABELLE Ia.

Wasserstoffpotentiale reiner Natronlaugen-Lösungen bei 20° C.

Vol. % — Alkohol.	$b \cdot 10^{-4}$	Einzelpotentiale			E
95,0	59,07	1059,7	1059,9	1059,9	1059,8
77,8	45,1	1031,3	1031,3	1031,2	1031,3
60,0	62,7	1006,5	1006,4	1006,5	1006,5
42,3	62,7	982,7	983,2	983,0	983,0

TABELLE I.

		$a \cdot 10^{-4}$	$b \cdot 10^{-4}$	Einzelmessungen			E
Aethylendithiol:							
(95,0%)	I.	41,2	20,5	917,9	915,4	916,7	916,7
	II.	41,0	61,5	1035,9	1037,3	1037,7	1037,0
(77,8%)	I.	40,4	20,1	891,0	892,4	890,4	891,3
	II.	40,2	60,3	1005,3	1005,5	1005,9	1005,6
(60,0%)	I.	30,3	16,7	873,2	874,0	873,7	873,6
	II.	30,3	62,7	988,4	988,6	988,0	988,3
(42,3%)	I.	30,3	16,7	843,6	846,0	845,4	845,0
	II.	30,3	62,7	965,7	963,5	964,1	964,4
Trimethylendithiol:							
(95,0%)	I.	54,8	27,6	944,9	943,0	946,7	944,9
	II.	54,8	82,7	1035,7	1037,9	1038,7	1037,4
(77,8%)	I.	55,9	28,2	914,1	915,5	916,3	915,3
	II	55,9	84,4	1001,7	1002,0	1001,8	1001,8
(60,0%)	I.	37,3	20,9	896,2	896,4	895,5	896,0
	II.	37,3	58,5	968,1	970,3	968,7	969,0
(42,3%)	I.	37,3	20,9	862,9	963,9	863,5	863,4
	II.	37,3	58,5	928,7	928,8	929,7	929,1
Tetramethylendithiol:							
(95,0%)	I.	46,6	23,5	978,3	976,5	979,3	978,0
	II.	36,7	77,8	1051,2	1053,3	1052,8	1052,4
(77,8%)	I.	47,6	24,6	944,5	943,0	943,0	943,5
	II.	37,5	79,4	1019,4	1019,8	1021,3	1020,2
(60,0%)	I.	40,6	16,7	900,8	902,2	902,2	901,4
	II.	35,0	71,2	984,3	985,2	984,0	984,5
(42,3%)	I.	40,6	16,7	868,9	870,2	878,3	869,1
	II.	35,0	71,2	955,6	954,9	954,9	955,1
Pentamethylendithiol:							
(95,0%)	I.	44,7	40,3	1010,2	1009,9	1009,1	1009,7
	II.	35,8	70,8	1045,8	1046,9	1046,9	1046,5
(77,8%)	I.	49,8	28,0	954,1	952,5	955,3	954,0
	II.	36,5	72,2	1011,4	1013,9	1013,3	1012,8
(60,0%)	I.	29,8	16,7	928,4	928,4	927,9	928,2
	II.	25,4	75,2	994,6	994,3	995,2	994,7
(42,3%)	I.	29,8	16,7	891,1	890,3	890,8	890,7
	II.	25,4	75,2	967,3	968,2	966,4	967,3

VII. Berechnung der ε_{ac}-Werte.

Für die erste und zweite Stufe einer zweiprotonigen Säure lauten die Ausdrücke zur Berechnung der Normalaciditätspotentiale bei 20° wie folgt:

$$\varepsilon = \varepsilon_{(H_2S)} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(H_2S)}{(HS^-)} \qquad \text{I.}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{(HS^-)} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(HS^-)}{(S^{--})} \qquad \text{II.}$$

Ausdrücke in runden Klammern sollen die Aktivitäten der betreffenden Molekel- oder Ionensorte, Ausdrücke in eckigen Klammern deren Konzentrationen bedeuten.

Um aus dem gemessenen Aciditätspotential ε, das Normalaciditätspotential ε_{ac} berechnen zu können, bedürfen wir also der Kenntnis dieser Aktivitäten. Aus der Tabelle der Meßdaten läßt sich entnehmen, wieviel Mercaptan H_2S und wieviel Natronlauge die Meßlösungen jeweils enthalten. Die Größe des Aciditätspotentials ε bestimmt sodann die Aktivität an Hydroxylionen, beziehungsweise die Aktivität der Summe der Hydroxyl- plus Aethylationen, die wir als (L') bezeichnen wollen, während (L) die Aktivität des Lösungsmittels bedeuten soll.

$$\varepsilon = \varepsilon_L + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(L)}{(L')} \qquad \text{III.}$$

Da (L) als Konstante angesehen werden darf, wenn wir nicht in den Grenzkonzentrationen 0, beziehungsweise 100 % Alkohol arbeiten, so finden wir:

$$\varepsilon = \varepsilon_L - 0{,}0582 \cdot \lg (L') \qquad \text{IV.}$$

wobei wie erwähnt

$$(L') = (OH') + (C_2H_5O') \qquad \text{V.}$$

bedeutet.

Das zur Berechnung von L' notwendige ε_L wird aus Wasserstoffpotentialen an reinen Natronlaugen-Lösungen erschlossen. Für die verschiedenen Alkoholkonzentrationen wurden aus den Meßdaten der Tabelle Ia. folgende ε_L-Werte gefunden:

Vol. % Alkohol:	95	77,8	60	42,3
ε_L:	0,9545	0,9238	0,8921	0,8667

Bevor wir zur eigentlichen Berechnung übergehen, noch einige Zeichenerklärungen:

a	=	analyt. Konzentration des Mercaptans in Mol pro Liter.
b	=	„ „ der Natronlauge „ „ „ „
ε_L	=	Normalaciditätspotential des Lösungsmittels.
ε	=	Pontential einer Lösung gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (Aciditätspotential).
(H_2S)	=	Aktivität des Mercaptans.
(HS')	=	Aktivität des einfach dissoziierten Mercaptanions.
(S'')	=	„ „ doppelt „ „
(L')	=	„ der Summe von $OH' + C_2H_5O'$.
$[H_2S]$	=	Konzentration des Mercaptans = (H_2S).
$[HS']$	=	Konzentration des einfach dissoziierten Mercaptanions.
$[S'']$	=	„ „ doppelt „ „
$[L']$	=	„ der Summe von $OH' + C_2H_5O'$.
f'	=	Aktivitätskoeffizient der ersten Stufe.
f''	=	„ „ „ zweiten Stufe.
ε_{H_2S}	=	gesuchtes Normalaciditätspotential.
$\varepsilon_{HS'}$	=	„ „ „ „

Damit eine Berechnung der beiden zuletzt angeführten Normalaciditätspotentiale überhaupt möglich ist, müssen immer zwei Messungen mit verschiedenen Werten von a und b durchgeführt werden. Wir wollen demgemäß alle der ersten Messung entsprechenden Symbole mit dem Index 1, die der zweiten Messung entsprechenden mit dem Index 2 bezeichnen; z. B. für die analytische Konzentration des Mercaptans bei der ersten Messung setzen wir a_1, für diejenige bei der zweiten Messung a_2, oder für die Aktivitätskoeffizienten einfacher Ionen bei der ersten Messung f_1' usw.

Von den vorstehend angeführten, durch Einführung der beiden Indices nunmehr 27 Größen sind uns lediglich die ersten 7 bekannt, nämlich: a_1 und a_2, b_1 und b_2, ε_L, sowie ε_1 und ε_2, für die übrigen 20 Größen müssen wir nun 20 Gleichungen finden, aus denen sich diese Unbekannten berechnen lassen. Diese Gleichungen ergeben sich folgendermaßen:

Nach Gleichung I und II folgt:

$$1.\quad \varepsilon_1 = \varepsilon_{H_2S} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(H_2S)_1}{(HS')_1}$$

$$2.\ \varepsilon_1 = \varepsilon_{HS'} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(HS')_1}{(S'')_1}$$

$$3.\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{H_2S} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(H_2S)_2}{(HS')_2}$$

$$4.\ \varepsilon_2 = \varepsilon_{HS'} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(HS')_2}{(S'')_2}$$

Durch einfache Überlegung kommt man zu:

$$5.\ a_1 = [H_2S]_1 + [HS']_1 + [S'']_1$$

$$6.\ a_2 = [H_2S]_2 + [HS']_2 + [S'']_2$$

und

$$7.\ b_1 = [L']_1 + [HS']_1 + 2[S'']_1$$

$$8.\ b_2 = [L']_2 + [HS']_2 + 2[S'']_2$$

Bekanntlich erhält man beim Multiplizieren der Konzentrationen mit dem Aktivitätskoeffizienten die Aktivitäten der entsprechenden Ionen oder Moleküle, also:

$$9.\ [L']_1 \cdot f_1' = (L')_1$$

$$10.\ [L']_2 \cdot f_2' = (L')_2$$

$$11.\ [HS']_1 \cdot f_1' = (HS')_1$$

$$12.\ [HS']_2 \cdot f_2' = (HS')_2$$

$$13.\ [S'']_1 \cdot f_1'' = (S'')_1$$

$$14.\ [S'']_2 \cdot f_2'' = (S'')_2$$

Weiter folgt aus Gleichung IV:

$$15.\ \varepsilon_1 = \varepsilon_L - 0{,}0582 \cdot \lg (L')_1$$

$$16.\ \varepsilon_2 = \varepsilon_L - 0{,}0582 \cdot \lg (L')_2$$

Zum Schluß ergibt sich noch aus dem Debye-Hückelschen Grenzgesetz, das lautet

$$-\lg f = z_i^2 \cdot q \cdot \sqrt{\Sigma C_i \cdot z_i^2} \qquad \text{VI.}$$

(f ist der Aktivitätskoeffizient eines Ions, z_i die Ladung des betreffenden Ions, $\Sigma C_i \cdot z_i^2$ die Summe der Produkte aus Konzentration und Ladung im Quadrat aller Ionen und q ein vom Lösungsmittel abhängiger Faktor, der für alle Alkoholkonzentrationen bekannt ist).

$$17.\quad \lg f_1' = -q \cdot \sqrt{b_1 + [HS']_1 + [L']_1 + 4[S'']_1}$$

$$18.\quad \lg f_2' = -q \cdot \sqrt{b_2 + [HS']_2 + [L']_2 + 4[S'']_2}$$

und weiter:

$$19.\quad \lg f_1'' = 4 \cdot \lg f_1'$$

$$20.\quad \lg f_2'' = 4 \cdot \lg f_2'$$

Man hat also die angeführten 20 Gleichungen durch Einsetzen der sieben bekannten Größen nach $\varepsilon_{HS'}$ und ε_{H_2S} aufzulösen. Praktisch geschieht dies natürlich durch eine Näherungsrechnung. Es wird vorerst aus der Messung mit wenig Alkali nach folgenden angenähert erfüllten Gleichungen näherungsweise ausgerechnet:

$$a_1 = [H_2S]_1 + [HS']_1$$

$$b_1 = [L']_1 + [HS']_1$$

$$\varepsilon = \varepsilon_L - 0{,}0582 \cdot \lg (L')_1$$

$$-\lg f = q \cdot \sqrt{2b}$$

Mit Leichtigkeit erhält man daraus die Größen $[H_2S]$ und $[HS']$ und mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten auch (HS'). Mit diesen Beziehungen erhält man den ersten angenäherten Wert für ε_{H_2S}.

Wie folgt wird nun das zweite Normalaciditätspotential mit Hilfe des angenähert bekannten H_2S berechnet:

$$1.\quad a_2 = [H_2S]_2 + [HS']_2 + [S'']_2$$

$$2.\quad b_2 = [L']_2 + [HS']_2 + 2[S'']_2$$

$$3.\quad \varepsilon = \varepsilon_L - 0{,}0582 \cdot \lg (L')_2$$

$$4.\quad \varepsilon = \varepsilon_{H_2S} + 0{,}0582 \cdot \lg \frac{(H_2S)_2}{(HS')_2}$$

oder für Gleichung 4 besser:

$$\lg \frac{(H_2S)_2}{(HS')_2} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{H_2S}}{0{,}0582}$$

Einzig die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten macht noch Schwierigkeiten. Man geht nun so vor, daß man vorerst einen wahrscheinlichen Aktivitätskoeffizienten annimmt und mit dessen Hilfe $[L']_2$ und die übrigen Ionenkonzentrationen ausrechnet. Die gefundenen Werte erlauben die Berechnung eines neuen Aktivitätskoeffizienten, welcher wahrscheinlicher ist als der alte.

Mit diesem neuen Aktivitätskoeffizienten wiederholt man die ganze Rechnung. Dies hat so lange zu geschehen, bis der angenommene Aktivitätskoeffizient mit dem gefundenen übereinstimmt. Nun erhält man schon einen sehr guten Wert für $\varepsilon_{HS''}$. Dieser wird nun dazu benutzt, ein besseres ε_{H_2S} zu finden, was nach folgenden Gleichungen geschieht:

1.
2.
3. } Wie oben!

4. $$\lg \frac{(HS')_1}{(S'')_1} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_{HS'}}{0{,}0582}$$

Der so erhaltene ε_{H_2S}-Wert ist in den meisten Fällen schon richtig und kann erneut in den Rechenprozeß einbezogen werden, um ein besseres $\varepsilon_{HS'}$ zu finden. Dieses korrigierte $\varepsilon_{HS'}$ weicht meistens nur mehr unbedeutend von dem roh berechneten ab.

TABELLE II.

Alkoholkonzentration Vol. %		95,0	77,8	60,0	42,3
HS · $(CH_2)_2$ · SH	ε_{H_2S}	−0,6758	−0,6487	−0,6248	−0,5958
	$\varepsilon_{HS'}$	—	—	(−0,811)	(−0,789)
HS · $(CH_2)_3$ · SH	ε_{H_2S}	−0,7055	−0,6734	−0,6474	−0,6137
	$\varepsilon_{HS'}$	—	(−0,812)	−0,769	−0,703
HS · $(CH_2)_4$ · SH	ε_{H_2S}	−0,7413	−0,7031	−0,6680	−0,6355
	$\varepsilon_{HS'}$	—	(−0,826)	−0,770	−0,726
HS · $(CH_2)_5$ · SH	ε_{H_2S}	−0,7528	−0,7119	−0,6869	−0,6486
	$\varepsilon_{HS'}$	—	(−0,808)	−0,771	−0,720

VIII. Die Meßergebnisse.

Die Tabelle II enthält die berechneten Normalaciditätspotentiale. Die Werte für die erste Stufe (ε_{H_2S}) besitzen eine Genauigkeit von mindestens ∓ 1 Millivolt. Die Meßfehler für die zweite Stufe sind dagegen wesentlich größer. Die Dissoziationszahlen liegen überall weit im alkalischen Gebiet, woraus eine sehr starke Solvolyse folgt. Die Mischungen aus einem Mol Mercaptan und 1 ½ Molen Alkali enthalten erst geringe Mengen sekundäres Anion (S") und noch viel freie Hydroxyl- bezw. Aethylationen. Wir haben uns zugleich bei diesen Messungen noch nicht weit von der ersten Dissoziationsstufe entfernt, so daß noch beträchtliche Mengen freien Dimercaptans vorliegen. Da die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wegen des schon relativ hohen Gehaltes an Ionen nicht mehr genau nach dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz erfolgen dürfte, kommen neue Ungewißheiten hinein, welche die Genauigkeit außerordentlich stark beeinträchtigen. Sobald das Verhältnis von (HS′) : (S") sehr groß wird, sagen wir größer als 5, wirken sich die Unsicherheiten in der Aktivitätenberechnung ganz verheerend aus. Bei allen diesen Fällen können die Normalaciditätspotentiale nur mehr mit Vorbehalt angegeben werden und sind dann in Klammern gesetzt. Wird das Verhältnis (HS′) : (S") größer als 10, schien es mir überhaupt ratsam, keine Zahlen mehr zu nennen. Die Werte, welche nicht in Klammern gesetzt sind, dürften etwa eine Genauigkeit von ± 3 Millivolt besitzen. Die Genauigkeit kann nicht, wie man etwa denken könnte, dadurch wesentlich verbessert werden, daß man mehr Alkali zugibt. Natürlich wird dadurch das Verhältnis von (HS′) : (S") etwas verkleinert, aber die Ungewißheit über die Größe des Aktivitätskoeffizienten, besonders derjenigen der OH-Ionen steigt dadurch rasch an.

Nun zu den Meßergebnissen selbst. Reden wir vorerst nur von der ersten Dissoziationsstufe. Es ist verblüffend, welch schwache Säuren die aliphatischen Dimercaptane darstellen. Ihre Stärke wächst vom Pentamethylen- zum Aethylen-dithiol an. Das ist offenbar der acidifierenden Wirkung der zweiten Sulfhydrylgruppe zuzuschreiben und ist wohl zum Teil mindestens eine

$$\begin{matrix} H\,S\,CH_2\,.\,.\,.\,.\,.\,CH_2S\,H \\ +\quad -\quad + \end{matrix}$$

elektrostatische Wirkung des Substituentendipols. Dies kann durch folgende Überlegung noch erhärtet werden.

Eine elektrostatische Wirkung des Substituenten muß in höher prozentigem Alkohol größer sein als in niedriger prozentigem. Eine jede Säure, welche bei Verlust des Protons zu einem Ion wird, oder allgemeiner, den Ladungszustand erhöht, wird immer schwächer beim Übergang von Wasser zu Alkohol. Es ist dies der ionenfeindlichen Wirkung schwacher Dielektrika's zuzuschreiben. Bei der Ionisation wird dann ein Ion in die Lösung befördert und wir gewinnen dabei natürlich weniger Energie, wenn diese Lösung eine kleine Dielektrizitätskonstante besitzt, als wenn sie eine große Dielektrizitätskonstante aufweisen würde [41]). So wird eine ungeladene Säure HX beim Übergang von Wasser zu 95 % igem Alkohol etwa 1000 mal schwächer [42]). Ihr Normalaciditätspotential fällt um etwa 180 Millivolt (3 Zehnerpotenzen der p_H-Skala) bei diesem Übergang.

Der elektrostatische Teil des Substituenteneinflusses wirkt diesem natürlichen Gang der Acidität entgegen. Die Säure ist in stärkerem Alkohol schwächer als in schwächerem Alkohol, aber die acidifierende Wirkung des Substituenten ist größer. Man kann aus diesem Verhalten gewisse Schlüsse auf die Größe des elektrostatischen Substituenteneinflusses ziehen [43]).

Dieses Verhältnis ist nun bei den ersten Stufen unserer Dimercaptane schön festzustellen. Die Änderung des Normalaciditätspotentials mit der Alkoholkonzentration ist sehr regelmäßig und beim Aethylendimercaptan am kleinsten, entsprechend der größten elektrostatischen Wirkung des Substituenten. Beim Pentamethylendimercaptan ist die Änderung am größten, entsprechend der kleinsten elektrostatischen Wirkung der zweiten SH-Gruppe. Dies kommt in folgender Tabelle zum Ausdruck:

	(εH_2S) 42,3 % — (εH_2S) 95,0 %
Pentamethylendithiol	105
Tetra- „ „	105
Tri- „ „	91
Di- „ „	80

Wir können also mit Bestimmtheit aussagen, daß die Sulfhydrylgruppe als Substituent eine acidifierende elektrostatische Wir-

41) *Bjerrum, Larsson:* Z. physikal. Chem. *127*. 358 (1927).
42) *Michaelis* und Mitarbeiter: Z. physikal. Chem. *116*. 135, 350 (1925).
43) *Schwarzenbach, Egli:* l. c.
Hammet, P.: Am. Soc. *57* .2289 (1935).

kung ausübt. Dies ist nicht selbstverständlich. Von *Schwarzenbach* und *Egli* [44]) ist gezeigt worden, daß die OH-Gruppe als Kernsubstituent einer aromatischen Säure elektrostatisch die Acidität schwächt. Eine Erklärung zu diesem Verhalten würde etwa folgendermaßen lauten: Die Substituenten OH und SH sind zusammengesetzte Dipole. Von der sauren Gruppe herkommend finden wir zuerst den Dipol $\underset{-}{S}-\underset{+}{C}$ bezw. $\underset{-}{O}-\underset{+}{C}$ und dann denjenigen von $\underset{+}{H}-\underset{-}{S}$ bezw. $\underset{+}{H}-\underset{-}{O}$. Diese beiden Teile sind also so gelagert, daß sie einander schwächen und die Wirkung auf die Acidität der sauren Gruppe wird natürlich von ihren Stärkeverhältnissen abhängen. Es fragt sich, ob der nähere $\underset{-}{O}-\underset{+}{C}$ bezw. $\underset{-}{S}-\underset{+}{C}$ Dipol oder der entferntere $\underset{+}{H}-\underset{-}{O}$ bezw. $\underset{+}{H}-\underset{-}{S}$ Dipol überwiegt. Unser Befund besagt, daß bei der Hydroxylgruppe als Substituent der H—O Dipol den Ausschlag gibt und bei der SH-Gruppe als Substituent der S—C Dipol stärker wirkt. Dies stimmt gut mit Befunden durch Dipolmessungen überein.

$$C_2H_5 - O - C_2H_5 = 1{,}2 \cdot 10^{-18} \text{ el. stat. Einh.}$$ [45])

$$C_2H_5 - S - C_2H_5 = 1{,}6 \cdot 10^{-18} \text{ „}$$ [46])

$$H - O - H = 1{,}9 \cdot 10^{-18} \text{ „}$$ [47])

$$H - S - H = 1{,}1 \cdot 10^{-18} \text{ „}$$ [48])

Zwar darf man ja nicht ohne weiteres aus diesen Befunden auf den Sachverhalt schließen:

$$\underset{-}{O} \ldots \underset{+}{C} < \underset{-}{S} \ldots \underset{+}{C}$$

$$\underset{+}{H} \ldots \underset{-}{O} > \underset{+}{H} \ldots \underset{-}{S}$$

da man noch nichts Sicheres über die Valenzwinkel bei diesen gewinkelten Molekülen weiß. Aber man hat doch schon gute Gründe anzunehmen, daß überall in diesen Fällen recht angenähert der normale Tetraedervalenzwinkel von ca. 110° vorhanden ist [49]). Unter dieser Annahme werden unsere Befunde ohne Weiteres verständlich.

---

44) *Schwarzenbach, Egli:* Helv. *17*. 1194, 1195 (1934)

45) *Meyer, L.:* Z. physikal. Chem. (B) *8*. 45 (1930)

46) *Sutton:* Soc. *1933*. 652.

47) *Williams:* Am. Soc. *52*. 1838 (1930).

48) *Braunmühl:* Phys. Z. *28*. 131 (1927).

49) *Stuart, H. A.:* Molekülstruktur, Berlin 1934.

Nun zu der Größe des Normalaciditätspotentials der zweiten Stufe ($\varepsilon_{HS'}$). Es ist ohne weiteres einzusehen, daß diese Puffergebiete weit im alkalischen Gebiet liegen werden, da ja schon die ε_{H_2S}-Werte außerordentlich negativ sind. Es ist auch vorauszusehen, daß die zweite Stufe des Aethylendimercaptans in dieser Beziehung am ungünsigsten liegt. Bei dieser Säure müssen wir den größten Aciditätsunterschied der beiden Stufen erwarten. Zwar ist die erste Stufe hier ja auch am sauersten, aber dieser Effekt, der nicht sehr groß ist, dürfte überkompensiert werden durch den großen Aciditätsabstand. Dies ist in der Tat der Fall.

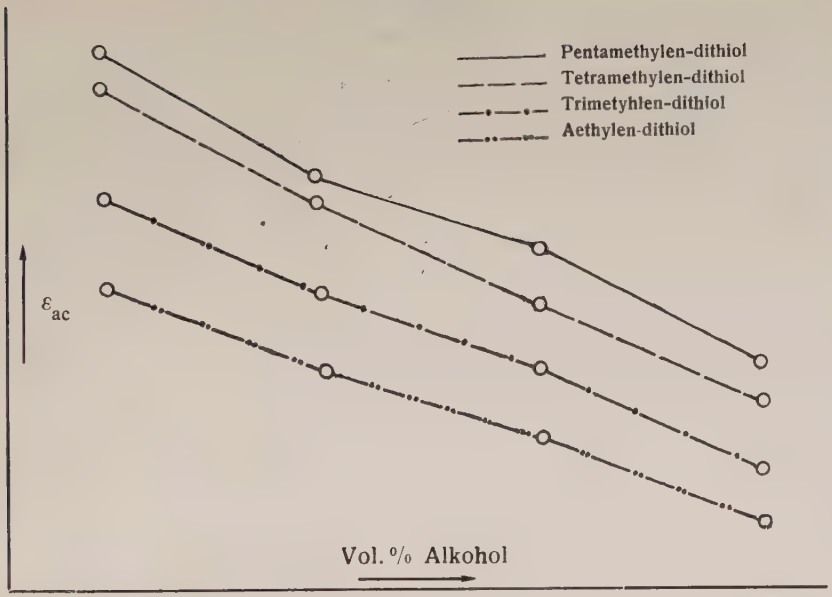
Es ist auch klar, daß der Aciditätsabstand der beiden Stufen in alkoholischem Milieu wegen der geringeren dielektrischen Wirkung wesentlich größer sein wird als in Wasser oder den weniger hochprozentigen Wasser-Alkoholmischungen. Da der Gang des ε_{H_2S} beim Übergehen zu anderen Lösungsmittelgemischen ein absolut normaler ist und ungefähr dem Gang des ε_L entspricht muß also die Messung der zweiten Stufe in höherprozentigem Alkohol wesentlich schwieriger sein als in niedrigprozentigem Lösungsmittel, da vorauszusehen ist, daß die ε_{H_2S}-Werte rasch weit ins alkalische Gebiet gehen werden mit fallender Dielektrizitätskonstante. Die Alkoholyse ist also in diesen Fällen größer als die Hydrolyse.

Der Meßbefund bestätigt diese Voraussage. In 95 %igem Alkohol finden wir durch die Potentialmessung fast das ganze zugegebene überschüssige Alkali wieder und zwar bei allen vier Dimercaptanen. Diese Lösungen enthalten demnach nur wenig S"-Ionen. Dies bedingt natürlich einen gewaltigen Meßfehler, denn die S"-Ionenkonzentration wird ja als Differenz der zugegebenen und wiedergefundenen Laugenmenge ermittelt. Kleine Fehler im Aktivitätskoeffizienten, also gewisse Unsicherheiten in der Kenntnis der OH'-Konzentration bedingen riesige Fehler in der S"-Konzentration. Die $\varepsilon_{HS'}$-Werte werden deshalb hier gar nicht angegeben.

Im 80 %igen Alkohol ist die Sache schon wesentlich besser. Die Meßfehler sind aber immer noch groß und schätzungsweise über 10 Millivolt. Die Daten werden deshalb in Klammern gesetzt.

In den niedriger prozentigen Alkoholen kann die Messung schon ganz ordentlich durchgeführt werden. Wir haben, das

TAFEL I.



Äthylendimercaptan ausgenommen, noch ca. 10—20 % Hydrolyse und die Genauigkeit der Werte dürfte etwa 5—6 Millivolt betragen, also etwa $^1/_{10}$ Zehnerpotenz der p_H-Skala.

Für den 60 und 42,3 % igen Alkohol als Lösungsmittel können wir nun die Aciditätsdifferenzen zwischen der ersten und zweiten Stufe bilden, um unsere eingangs gestellte Frage zu beantworten. Es soll dies für den 60 % igen Alkohol geschehen, nämlich deshalb, weil hier der Vergleich mit den Diammoniumionen und den Dicarbonsäuren möglich ist. Von diesen letzten Substanzen liegen keine Messungen in 42,3 % igem Alkohol vor. Noch aus einem andern Grunde muß man den 60 % igen Alkohol vorziehen. In 42,3 % igem Alkohol sind nämlich die Dimercaptane nur mehr schlecht löslich. Dies kann zu gewissen Unsicherheiten führen. Tatsächlich scheinen sich diese Lösungsverhältnisse für die erste Stufe etwas auszuwirken. Zeichnet man nämlich die ε_{H_2S}-Werte als Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels (Tafel I) auf, so fallen sämtliche Werte für 42,3%igen Alkohol etwas aus der stetigen Kurve heraus. Sämtliche ε_{H_2S}-Werte sind für dieses Lösungsmittel deshalb etwas anormal, d. h. zu groß, weil durch die Überführung des schwerlöslichen Dimercaptans in ein lösliches Ion, ein Vorgang mit positiver Energietönung der also einzusetzen bestrebt ist, mehr Energie gewonnen werden

kann als in den Lösungsmitteln, in denen die Säuren normal löslich sind. Ähnliche Abweichungen wurden von *Schwarzenbach* schon früher beobachtet [50]).

Der Vergleich der Aciditätsunterschiede der beiden Stufen in 60 % igem Alkohol für die drei Säurereihen: Dicarbonsäuren, Diammoniumionen und Dimercaptane geschieht in Tabelle III.

TABELLE III.

Aciditätsdifferenzen ($\varepsilon_{H_2S} - \varepsilon_{HS'}$) in Millivolt für die Säuren:

n	$HOOC-(CH_2)_n-COOH$	$^{+}H_3N-(CH_2)_{n+2}-NH_3^{+}$	$HS-(CH_2)_{n+2}-SH$
0	204	191	186
1	232	130	122
2	111	98	102
3	77	83	84
6	70	69	—

Wir haben einleitend gefordert, daß diese Aciditätsunterschiede einzig und allein von dem Protonenabstand und ihrer dielektrischen Umgebung abhängen, wenn sie elektrostatisch im Sinne *Ostwald—Bjerrum* bedingt sind. Bei den drei angeführten Säurereihen ist nun für dieselbe Kohlenstoffzahl ein- und derselbe Protonenabstand wahrscheinlich, wenn der Carboxylgruppe die Formel, die man ihr gewöhnlich zuschreibt, zukommt. Gleichartige Gruppen üben eine Abstoßung aufeinander aus und deshalb haben wir den größtmöglichen Protonenabstand anzunehmen, den die Molekel mit ihrer Zick-Zack-Atomkette zuläßt. Es ist dagegen unwahrscheinlich, daß die Molekel gestreckt ist, da die Verbiegung der Valenzwinkel einer großen Energie bedarf. Aus folgender Überlegung geht deutlich hervor, daß die Valenzwinkel nicht wesentlich abgebogen sein können. Das Aethylendimercaptan hat einen Protonenabstand von 5,9 Angström-Einheiten, wenn man der Molekel eine normale Zick-Zack-Form zuschreibt, mit Valenzwinkeln von 110°. Aus der Verbrennungswärme des Cyclobutans [51]) geht hervor, daß eine Änderung des normalen Valenz-

[50]) *Schwarzenbach:* Helv. *16*. 522, 529 (1933).

[51]) *Bayer:* B. *18*. 2277 (1885).

winkels um etwa 20° eine Energie von 7,5 kg. cal. pro Mol benötigt. Nehmen wir an, daß alle Valenzwinkel des Aethylendimercaptans um diesen Betrag gespreizt werden durch die abstoßende Wirkung der beiden gleichnamigen Gruppen, die natürlich höchstens derjenigen zweier gleichsinnigen Ionenladungen entsprechen kann. Dann kann der durch die Entfernung der Ionenladung gewonnene Energiebetrag berechnet werden, und man kann ihn mit dem für die Spreizung aufzuwendenden vergleichen. Die Spreizung bedingt eine Vergrößerung des Protonenabstandes von 5,9 auf 6,4 A.-E. Nehmen wir die geringe mittlere Dielektrizitätskonstante 2 an, so gewinnen wir durch die Entfernung der beiden Ionenladungen folgenden Energiebetrag:

$$E = \frac{e^2}{D} \cdot (1/r_1 - 1/r_2) = 14{,}8 \cdot 10^{-14} \text{ Erg./Einzelmolekel, oder}$$

$$0{,}9 \cdot 10^{11} \text{ Erg./Grammol} = 2{,}2 \text{ kg. cal.}$$

Wir haben dabei 4 Valenzwinkel um 20° gespreizt, also wenn der angegebene Betrag aus den Verbrennungswärmen richtig ist, dabei die Energie von 30 kg. cal. aufgewendet. Auch wenn die aufzuwendende Energie für die Spreizung wesentlich geringer ist als hier angenommen wurde, wird die Streckung der Kette durch polare Gruppen kaum einen positiven Energiebetrag liefern, denn die gewonnene elektrische Energie wird ebenfalls wesentlich geringer sein, als die hier berechnete. Auch aus andern Befunden weiß man, daß die Valenzwinkel immer strikte eingehalten werden und die Valenzrichtungen sehr starr sind [52]).

Tabelle IV gibt Auskunft über die Protonenabstände bei den Dicarbonsäuren, Dimercaptanen und Diammoniumionen unter der Annahme einer einfachen Zick-Zack-Form der Atomkette, einem Valenzwinkel von 110° und folgenden Atomabständen (in Angström-Einheiten):

C – C = 1,5 [53]) C – O = 1,5 [54]) C – S = 1,6 [55]) C – N = 1,5 [56])
N – H = 1,0 [56]) S – H = 1,3 [57]) O – H = 1,0 [56])

---

52) Vergl. die molekularen Dimensionen und Valenzwinkel bei Stuart, H. A.: Molekülstruktur; Tabellenanhang.
53) *Hengstenberg:* Z. Krystallographie *67*. 583 (1928).
54) *Hengstenberg, Mark:* Naturwiss. *20*. 539 (1932).
55) *Wiekoff:* Z. Krystallographie: *81*. 102, 386 (1932).
56) *Hendricks:* Am. Soc. *50*. 2455 (1928).
57) Wahrscheinlich identisch mit dem H—Cl Abstand.

TABELLE IV.

Protonenabstände in Ångström-Einheiten für:

n	$HOOC-(CH_2)_n-COOH$	$H_3\overset{+}{N}-(CH_2)_{n+2}-\overset{+}{N}H_3$	$HS-(CH_2)_{n+2}-SH$
0	5,4	5,4	5,9
1	6,6	6,6	7,2
2	7,8	7,8	8,4
3	9,0	9,0	9,6

Die Protonenabstände bei den Dicarbonsäuren, Dimercaptanen und den Diammoniumionen unterscheiden sich demnach nur sehr unbedeutend voneinander.

Die dielektrische Umgebung, in welche diese Protonen eingebettet sind, ist nun natürlich nicht genau dieselbe. Genau wie bei den Protonenabständen sind besonders bei den niederen Gliedern gewisse Unterschiede entsprechend der verschiedenen Polarisierbarkeiten der O, S und N Atome zu erwarten. Besonders abweichend sollten die Werte für die Dimercaptane werden. Bei den Diammoniumionen ist sodann ein etwas anderes Verhalten des Lösungsmittels zu erwarten wegen der Elektrostriktion, den die positiven Ionenladungen auf dasselbe ausüben. Doch ist die Ähnlichkeit zwischen den Beeinflussungen bei diesen drei Körpern größer als es auf den ersten Aspekt hin scheinen möchte. Wir müssen ja nur nach der Änderung fragen, die die Wegnahme einer Protonenladung ausübt und diese dürfte doch in den drei Fällen sehr ähnlich sein. Wir erwarten deshalb bei den drei Säurereihen, wenn auch nicht absolut identische, so doch sehr ähnliche Differenzen zwischen der Acidität der beiden sauren Gruppen. Gewisse Abweichungen erwarten wir höchstens bei den kurzgliedrigen Körpern.

Der Befund der Tabelle V ist nun überraschend. Eine große Ähnlichkeit, welche die Fehlergrenze der Methode nirgends deutlich überschreitet, finden wir zwischen den Dimercaptanen und den Diammoniumionen, während sich die Dicarbonsäuren deutlich

TABELLE V.

φ-Werte in Erg. 10^{-13} in 60 Vol.-proz. Alkohol bei 20° C.

n	$HOOC-(CH_2)_n-COOH$	$^{+}H_3N-(CH_2)_{n+2}-NH_3^{+}$	$HS-(CH_2)_{n+2}-SH$
0	2,74	2,48	2,16
1	3,14	1,51	1,38
2	1,21	1,00	1,06
3	0,67	0,76	0,78
6	0,54	0,53	—

abweichend verhalten. Wir ziehen daraus den Schluß, daß wirklich die in der Einleitung erwähnte Beeinflussung der zweiten Dissoziation durch die erste einzig und allein elektrostatisch bedingt ist und die Gleichung 13 wirklich gilt. Anders kann man sich ein so ähnliches Verhalten der sonst so verschiedenartigen Säuren, Dimercaptane und Diammoniumionen kaum erklären. Wir müssen nun noch einen Grund für das abweichende Verhalten der Dicarbonsäuren finden.

Ich denke hier an die spezielle Konstruktion der Carboxylgruppe. Es ist wohl sicher, daß zum mindesten in der ionisierten Carboxylgruppe, also in dem Ion —COO′ die beiden Sauerstoffatome identisch gebunden sind. Daraufhin deutet die spezifische Reaktionsweise dieser Gruppe, welche keinen Ketoncharakter besitzt, und sodann das Wissen um die gleichartige Stellung der koordinierenden Bestandteile in den Komplexionen. So ist die gleichartige Stellung der drei Sauerstoffatome im Carbonation CO_3" doch wohl eine Tatsache und ein Carbonsäureion ist nichts anderes als ein substituiertes Carbonation.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, das abweichende Verhalten der Dicarbonsäure zu erklären.

1. Wenn die beiden Sauerstoffatome schon in der undissoziierten Carboxylgruppe gleichartig gebunden sind, dann ist die Gruppe völlig symmetrisch gebaut, das Proton gehört dann offenbar der ganzen Carboxylgruppe an und ist zentral gelagert. Dadurch kommt ein kleinerer Protonenabstand zustande als bei den Dimercaptanen und den Diammoniumionen, und deshalb eine größere

Aciditätsdifferenz der beiden sauren Stufen. Die Abweichung der Aciditätsdifferenz ist ja besonders groß bei der Malonsäure und nimmt nachher bei der Oxalsäure wieder stark ab. Man könnte dieses Verhalten gut mit der abstoßenden Wirkung der beiden Protonen erklären. In der Oxalsäure wären diese dann einander so nah, daß die abstoßende Wirkung ein Umklappen der Molekel in die Form wie sie gewöhnlich geschrieben wird bewirkt. Die Oxalsäure verhält sich auch chemisch wirklich etwas ausnehmend.

2. Es ist möglich, daß das Umklappen der Carboxylgruppe in die symmetrische Form erst bei der Ionisation eintritt, wenn also das Proton die Molekel verlassen hat [70]). Dann hat der Aciditätsunterschied der beiden Stufen keine so einfache Bedeutung mehr wie es durch Gleichung 13 ausgedrückt wird. Bei der Dissoziation der zweiten Stufe ist ja dann nicht nur ein Proton weniger in der Molekel, auch die Elektronenfiguration hat sich gegenüber der Dissoziation in der ersten Stufe geändert. In diesem Falle wäre es nicht erlaubt aus dem Aciditätsunterschied die Arbeit φ auszurechnen. Wir werden später bei der Besprechung der Aciditätsverhältnisse der Malonsäure-mono-äthylester noch etwas zu dieser Frage aussagen können.

Unsere eingangs gestellte Frage: „Ist die Aciditätsdifferenz der beiden Stufen einer zweiprotonigen Säure nur elektrostatisch bedingt und die geringere Acidität der zweiten Stufe allein durch den Austritt des ersten Protons zu erklären?“ können wir also mit ja beantworten für den Fall, daß die Säure normal dissoziiert, also bei der Dissoziation keine Elektronenumlagerung stattfindet. Bei solchen normalen Säuren ist es erlaubt, aus der Aciditätsdifferenz $\varepsilon_{H_2S} - \varepsilon_{HS'}$ nach Gleichung 13 die Arbeit auszurechnen, die Arbeit, die gewonnen wird bei der Entfernung des einen Protons im Felde des zweiten. Diese φ-Werte sind in der Tabelle V zusammengestellt. Es sei nochmals erwähnt, daß diese Werte bei den Dicarbonsäuren nur dann eine Bedeutung besitzen, wenn schon die undissoziierte Carboxylgruppe die symmetrische Form besitzt, die wir dem Carboxylion mit Sicherheit zuschreiben können.

---

70) Es wird aber gewöhnlich angenommen, daß schon die undissoziierte Corboxylgruppe symmetrisch gebaut ist.
Hantzsch, A.: B. *50.* 1422 (1918).

IX. Aciditätsmessungen an subst. Malonsäuremonoäthylestern und den entsprechenden subst. Propionsäuren.

Wenn wir einen Substituenten in eine Säuremolekel einführen, so ändert dieser im allgemeinen die Acidität dieser Säure. Dieser Einfluß ist sicherlich zum Teil elektrostatischer Natur. Man kann etwas über den elektrostatischen Teil dieser Beeinflussung erfahren, wenn man die Aciditätsmessung nicht nur in Wasser, sondern in verschiedenen Lösungsmitteln, z. B. Wasser-Alkohol-Mischungen ausführt. Dann wird der elektrische Anteil der Beeinflussung durch das Dielektrikum des Lösungsmittels verändert, während der nichtelektrische Teil, der naturgemäß innerhalb der Molekel sich auswirkt, natürlich vom Lösungsmittel unabhängig ist.

Es sollen deshalb in der Propionsäure die β-Wasserstoffatome durch O und OC_2H_5 ersetzt werden und der Einfluß dieser Substituenten studiert werden. Wir vergleichen also die Acidität der Propionsäure mit derjenigen von Malonsäure-monoäthylester in verschiedenen Wasser-Alkohol-Mischungen. Dieser Substituent wurde deshalb gewählt, weil die einfachen, noch stark wirkenden Substituenten, nämlich Halogen, durch das Platinmoor der Wasserstoffelektrode reduziert werden, was schon in der Literatur vermerkt ist und wir ebenfalls an Versuchen feststellen konnten.

Malonsäureester wurde deshalb gewählt, weil durch die Einführung der Alkylgruppen an Stelle der α-Wasserstoffatome die Form der Molekel verändert werden kann und der elektrostatische Anteil der Substituentenbeeinflussung gezwungen werden kann, weitgehend durch die Molekel zu gehen. An Hand der Alkylmalonsäuren, bei denen also die elektrische Beeinflussung von einem Proton in der zweiten Carboxylgruppe ausgeht, ist gezeigt worden, daß das tatsächlich möglich ist [58]).

---

58) *Schwarzenbach:* Helv. *16*. 529 (1933).

Diese Versuche wurden an Malonsäure-, Diäthylmalonsäure- und Dipropylmalonsäure-monoäthylester ausgeführt, weil die Reingewinnung der monosubstituierten Malonsäure-monoäthylester Schwierigkeiten bereitete. Diese Säuren wurden mit Propionsäure, Diäthylessigsäure und Dipropylessigsäure verglichen. Die α,α-Diäthyl- und Dipropyl-propionsäuren sind nämlich schwer zugänglich und dürften sich in der Acidität kaum von den entsprechenden Essigsäuren unterscheiden.

X. Herstellung der Säuren.

1. Malonsäure-monoäthylester: [59–64])

Man löst ein Mol Kaliumhydroxyd in möglichst wenig Wasser und gibt das Ganze in möglichst viel absoluten Alkohol. Zu dieser Lösung läßt man langsam ein Mol in absolutem Alkohol gelösten Malonsäurediäthylester zufließen, und läßt diese Mischung in einem mit Chlorkalziumrohr versehenen Rundkolben einige Tage stehen. Jetzt filtriert man von dem gebildeten malonsauren Kalium ab und befreit durch Vacuumdestillation vom Alkohol. Der kristalline Rückstand wird mit wenig Äther gewaschen und in wenig Wasser gelöst. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein meist gelblich gefärbtes Öl ab, welches man im Scheidetrichter abtrennt. Die wässerige Schicht wird noch mit wenig Äther durchgeschüttelt und der Ätherextrakt dem Öl beigefügt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers, wird das Produkt im Hochvacuum destilliert. Eine titrimetrische Molekulargewichtsbestimmung ergab den Wert 132,14, während die Theorie den Wert 132 verlangt.

---

59) *Dumesnil:* Bl. (4) *31.* 320, 419 (1922).
60) *Fischer:* A. *492.* 128 (1931).
61) *Fischer:* B. *61.* 1079 (1928)
62) *van 't Hoff:* B. *7.* 1572 (1874).
63) *Freund:* B. *17.* 780 (1884).
64) *Marguery:* Bl. (3) *33.* 544 (1905).

2. Diäthylmalonsäure-monoäthylester:

Die Herstellung geschah nach den obigen Angaben mit einer Ausbeute von über 80 %. Das reine Produkt zeigte einen Siedepunkt von 137,5 ° C. unter einem Druck von 11 mm. und einen Schmelzpunkt bei 35 ° C.

Das Molekulargewicht wurde bestimmt zu 188,13. Die Theorie verlangt ein solches von 188,1.

3. Dipropylmalonsäure-monoäthylester: [65])

Auch hier wurde wiederum die gleiche Darstellungsmethode mit Erfolg angewendet. Der Dipropylmasonsäure-diäthylester wurde auf folgende, übliche Weise erhalten:

48 gr. Malonsäure-diäthylester wurden mit einer 9 % igen, alkoholischen Natriumäthylatlösung, 6,3 gr. Natrium enthaltend, gemischt. Zu der erkalteten Mischung wurden 60 gr. Propyljodid zugegeben und auf einem Wasserbade bis zur Neutralität gekocht. Nun wurden nochmals 6,3 gr. Natrium in Form von Natriumäthylat und 60 gr. Propyljodid zugegeben und wiederum bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Beim Zugeben von Wasser zu der erkalteten Lösung scheidet sich der Ester ab und kann im Scheidetrichter abgetrennt werden. Nach dem Waschen und Trocknen wird er destilliert. Er siedet unter einem Druck von 760 mm. bei 248 ° C. Das zu dieser Synthese verwendete Propyljodid [66]) wurde durch Destillation von konstant siedender Jodwasserstoffsäure (s = 1,70) mit Propylalkohol erhalten.

---

65) *Crichton:* Soc. *89*, 929 (1906).
66) *Norris:* Am. *38*, 640 (1907).

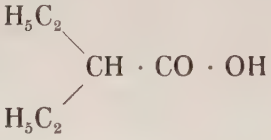
Der Dipropylmalonsäure-monoäthylester wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten. Er siedet unter 13 mm. Druck bei 156 ° C. Sein Schmelzpunkt liegt bei 49 ° C. Das Molekulargewicht wurde zu 216,6 bestimmt (Theorie 216,1).

4. Propionsäure:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$$

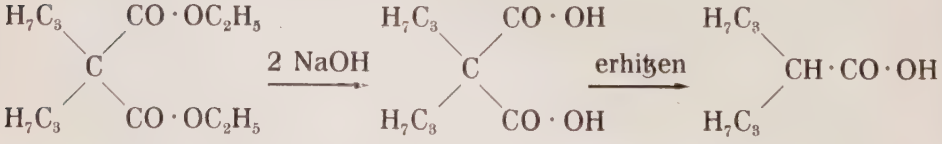
Diese wurde in analysenreinem Zustand von der Firma Dr. *Fränkel* und Dr. *Landau* in Berlin-Oberschöneweide bezogen und nochmals fraktioniert. Zur Messung wurde immer nur ein ganz kleiner Zwischenlauf verwendet.

5. Diäthylessigsäure:



Ein Produkt der Firma *Siegfried*, Zofingen, wurde gründlich gereinigt und ein kleiner Zwischenlauf nach der früher beschriebenen Methode in Kapillarampullen abgewogen.

6. Dipropylessigsäure:



Der unter Dipropylmalonsäure-monoäthylester beschriebene Dipropylmalonsäure-diäthylester wurde total verseift und die Malonsäure durch längeres vorsichtiges Erhitzen auf 180 ° C. in die gewünschte Dipropylessigsäure übergeführt. Die Säure destillierte bei 214 ° C. und 720 mm. Druck.

XI. Lösungen.

Das Aufbewahren der Substanzen sowie das Einwägen geschah wiederum auf dieselbe Weise wie bereits unter den Dimercaptanen angeführt wurde. Außer den damals angewandten Alkoholkonzentrationen wurde hier auch noch ein 18,1%iger Alkohol verwendet, da die Löslichkeit der zu messenden Substanzen einen solchen zuließ.

XII. Die Messung.

Gemessen wurden hier die elektromotorischen Kräfte folgender Ketten:

Pt,H_2	0,002 Säure 0,002 Salz in den genannten Alkohol-Konzentrationen	KCl ges. Hg, Hg_2Cl_2

Die Meßtechnik, sowie die zur Messung verwendeten Apparate blieben dieselben wie für die Dimercaptane. Zufolge der Luftunempfindlichkeit dieser Säuren zeigten die Potentiale der einzelnen Elektroden sozusagen keine Differenzen mehr, was erneut zu Gunsten der Methode spricht.

Die nachfolgende Tabelle VI enthält die Einzelelektroden-Potentiale und deren arithmetisches Mittel für die gemessenen Säuren.

TABELLE VI.

	$a \cdot 10^{-4}$	$b \cdot 10^{-4}$	Einzelmessungen			E
Malonsäure-monoester						
(95,0 %)	42,3	18,5	601,2	601,2	600,9	601,1
(77,8 %)	43,2	18,9	557,2	557,7	557,1	557,3
(60,0 %)	38,5	20,9	534,2	533,2	534,0	533,9
(42,3 %)	38,5	20,9	503,8	503,3	503,4	503,5
(18,1 %)	38,5	20,9	470,4	469,6	469,9	469,9
Diäthylmalonsäure-monoester:						
(95,0 %)	43,7	18,5	648,9	649,0	648,9	648,9
(77,8 %)	44,6	18,9	605,0	604,8	604,8	604,9
(60,0 %)	30,3	17,4	582,3	581,4	581,8	581,8
(42,3 %)	30,3	17,4	540,7	539,6	540,8	504,4
(18,1 %)	30,3	17,4	487,5	487,2	487 6	487,5
Dipropylmalonsäure-monoester:						
(95,0 %)	44,2	23,1	661,9	661,9	661,1	661,6
(77,8 %)	45,2	23,6	621,0	621,5	620,6	621,0
(60,0 %)	35,5	17,4	583,0	583,0	583,2	583,1
(42,3 %)	35,5	17,4	543,9	543,7	544,0	543,9
(18,1 %)	35,5	17,4	484,3	483,8	484,7	484,3
Propionsäure:						
(95,0 %)	60,1	27,7	688,2	688,3	687,9	688,1
(77,8 %)	61,3	28,3	645,5	645,2	645,7	645,5
(60,0 %)	32,0	17,4	620,1	621,0	620,0	620,3
(42,3 %)	32,0	17,4	585,0	585,8	585,3	585,3
(18,1 %)	32,0	17,4	550,3	551,0	551,3	550,9
Diäthylessigsäure:						
(95,0 %)	41,6	23,1	716,3	716,1	716,6	716,3
(77,8 %)	42,4	23,6	676,6	675,7	676,0	676,1
(60,0 %)	43,7	20,9	630,2	630,2	631,0	630,5
(42,3 %)	43,7	20,9	596,6	595,0	595,2	595,6
(18,1 %)	43,7	20 9	539,6	539,0	539,1	539,2
Dipropylessigsäure:						
(95,0 %)	35,7	18,5	717,0	717,6	718,2	717,6
(77,8 %)	36,4	18,9	678,8	678,7	679,1	678,9
(60,0 %)	36,6	17,4	644,3	644,8	643,7	644,2
(42,3 %)	36,6	17,4	606,0	606,0	605,8	605,9
(18,1 %)	36,6	17,4	545,1	545,2	546,1	545,5

XIII. Berechnung der ε_{ac}-Werte.

Die Malonsäure-monoäthylester sind teilweise schon recht starke Säuren. Dies beeinflußt die Berechnung des Normalaciditätspotentials insofern, als in den Lösungen der angegebenen Zusammensetzung eventuell noch freie Hydroxoniumionen enthalten sein können. Diese enthalten demnach folgende Ionensorten und Moleküle:

$$HX;\ X';\ Na^+;\ H_3O^+$$

Die Konzentrationen dieser Moleküle und Ionen gehorchen folgenden Bedingungen:

$$b + [H_3O^+] = [X'] \qquad (15)$$

und

$$a = [X'] + [HX] \qquad (16)$$

Wir haben die unbekannte H_3O^+-Konzentration noch aus dem Potential zu ermitteln. Dies geschieht nach:

$$\varepsilon = \varepsilon_{LH^+} + 0{,}0582 \cdot \lg (H_3O^+) \qquad (17)$$

Aethylhydroxoniumionen sind in der Lösung sehr unwahrscheinlich, solange diese Wasser enthält [67]).

Die ε_{LH^+}-Werte entnehme ich einer Arbeit von *Schwarzenbach*. Die Berechnung geht also folgendermaßen vor sich:

1. Berechnung von (H_3O^+) nach Gleichung (17).

2. Die ionale Stärke ist immer so gering, daß der Aktivitätskoeffizient nach:

$$-\lg f = q \cdot \sqrt{2b}$$ berechnet werden kann.

3. So erhält man $[H_3O^+]$ und nach Gleichung (15) und (16) $[X']$ und $[HX]$ und natürlich auch mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten (X'). Damit ist die Berechnung von ε_{HX} ohne weiteres möglich.

---

67) s. Ionenverteilungskoeffizient des Wasserstoffions zwischen Wasser und Alkohol; *Bjerrum, Larsson:* Z. physikal. Ch. *127*. 358.

TABELLE VII.

Normalaciditätspotentiale bei 20° C.

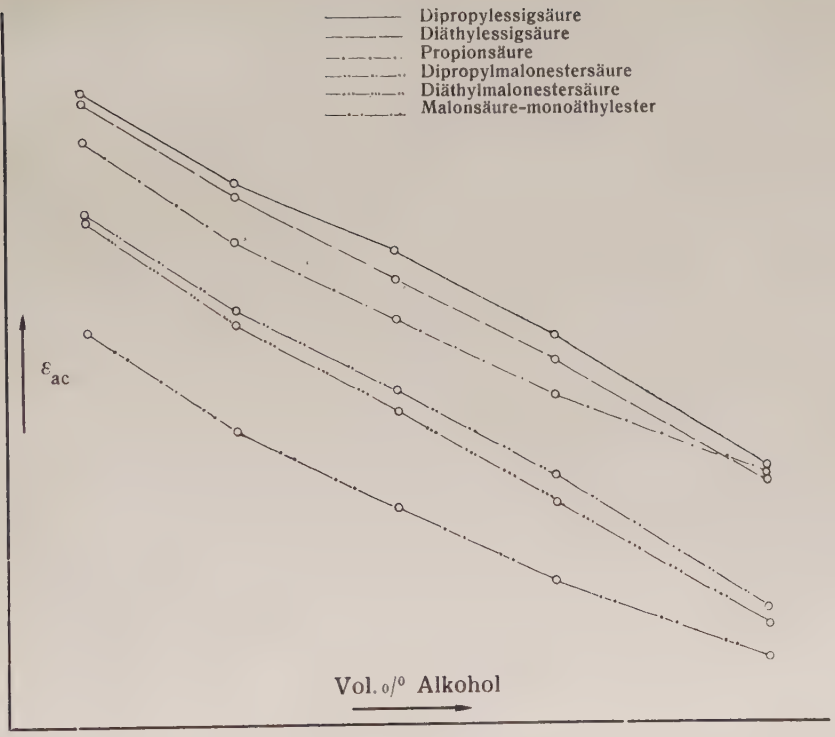
Alkoholkonz. Vol. %	95 %	77,8 %	60 %	42,3 %	18,1 %
Malonsäure-monoester:	—0,3643	—0 3183	—0,2830	—0,2507	—0,2133
Diäthylmalonsäure-monoester:	—0,4130	—0,3673	—0,3278	—0,2854	—0,2297
Dipropylmalonsäure-monoester:	—0,4168	—0,3740	—0,3376	—0,2973	—0,2348
Propionsäure:	—0,4502	—0,4052	—0,3697	—0,3337	—0,2987
Diäthylessigsäure:	—0,4684	—0,4257	—0,3866	—0,3508	—0,2940
Dipropylessigsäure:	—0,4727	—0,4316	—0,4002	—0,3612	—0,3003

TABELLE VIII.

Substituenteneinfluß bei den verschiedenen Alkoholkonzentrationen auf die drei gemessenen Estersäuren: $(\varepsilon_{ac})_S - (\varepsilon_{ac})$ in Millivolt.

	Malons.-monoester:	Diäthylmalonsäurem.:	Dipropylmalonsäurem.:
95,0 %	86	55	56
77,8 %	87	58	58
60,0 %	87	59	63
42,3 %	87	65	65
18,1 %	85	65	66

TAFEL II.



XI. Die Meßergebnisse.

Die Tabelle VIII enthält eine Zusammenstellung des Substituenteneinflusses auf die verschiedenen Estersäuren bei den angewandten Alkoholkonzentrationen.

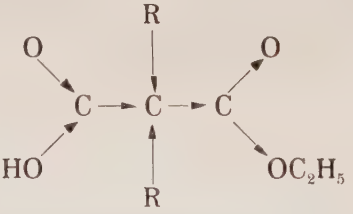
Die in der Tabelle VII aufgeführten Normalaciditätspotentiale der Estersäuren zeigen, daß die veresterte Carboxylgruppe einen acidifierenden Einfluß auf die Säure ausübt. Merkwürdigerweise ist der Einfluß bei dem unsubstituierten Malonsäureester am größten und wesentlich geringer bei der Diäthyl- und Dipropylmalonsäure. Dies ist gerade das Umgekehrte von dem was man erwarten sollte von einem elektrostatischen Einfluß einer polaren Gruppe. Eine negative Ionenladung wirkt wesentlich stärker säureschwächend bei den substituierten wie bei den unsubstituierten Malonsäuren [58]).

Schon dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der Einfluß der veresterten Carboxylgruppe kein polarer sein kann, sondern zum großen Teil anderweitig bedingt sein muß.

58) *Schwarzenbach:* Helv. *16.* 529 (1933).

Diese Schlußfolgerung wird noch erhärtet durch die Betrachtung des Aciditätsganges beim Verändern des Lösungsmittels. Die Tafel II enthält diese Abhängigkeit graphisch aufgetragen. Betrachten wir vorerst das Paar Propionsäure-Malonestersäure.

Die Kurven der beiden Säuren verlaufen absolut parallel. Bei beiden Säuren sinkt das Normalaciditätspotential beim Übergang von 18,1%igem Alkohol zu 95%igem Alkohol um 151 Millivolt. Schon früher, bei den Meßergebnissen der aliphatischen Dimercaptanen, ist darauf hingewiesen worden, daß ein solches Verhalten besagt, daß der Substituent keinen charakteristischen Einfluß ausübt. Ein elektrostatischer Substituenteneinfluß muß notwendigerweise durch das Lösungsmittel beeinflußbar sein, indem er in demjenigen Lösungsmittel mit der kleineren Dielektrizitätskonstanten größer ist als in demjenigen mit der größeren Dielektrizitätskonstanten. Die veresterte Carboxylgruppe wirkt demnach nicht elektrostatisch, sondern nur durch die Atomkette. Dieser Einfluß wurde von *Schwarzenbach* und *Egli* als Ketteneffekt bezeichnet. Stellen wir uns diesen, als den in der englischen Literatur [68]) oft erwähnten Induktionseffekt vor, d. h. eine rasch abnehmende Verschiebung der Elektronen gegen den negativen Substituenten hin, so würde unser Befund folgendermaßen ausdrückbar sein:



Die Estergruppe zieht also die Elektronen von der sauren Gruppe weg, was eine Aciditätserhöhung zur Folge hat.

Bei den substituierten Malonestersäuren ist der Effekt weniger deutlich. Aus der Kurventafel wird klar, daß bei diesen Säuren, und zwar sowohl bei den substituierten wie den unsubstituierten, der Gang der Acidität beim Verändern des Lösungsmittels nicht regelmäßig ist. Dies kommt wahrscheinlich von der relativen Schwerlöslichkeit dieser Säuren in Wasser her. Immer dann findet man keinen regelmäßigen Gang, wenn die Säure in Wasser viel schwerer löslich ist als in Alkohol. Es sind unzählige Beispiele dieser Art bekannt [52]). Die Acidität wird dann in

68) *Ingold:* R. *48*. 797 (1929); Soc. *1933*. 1120.

52) Vergl. die molekularen Dimensionen und Valenzwinkel bei *Stuart, H. A.:* Molekülstruktur, Tabellenanhang.

den stark wasserhaltigen Lösungsmitteln zu groß, weil das Lösungsmittel die Säure gewissermaßen in den Ionenzustand treibt. Die Kurve der Abhängigkeit des ε_{ac} von der Dielektrizitätskonstante ist dann keine reine $1/D^x$-Kurve. Sie beginnt in den hohen Alkoholkonzentrationen regelmäßig, fällt aber bei den stark wasserhaltigen Lösungsmitteln dann zu rasch ab. Kurven, die so durch die Löslichkeit beeinflußt sind, kann man gut erkennen.

Für die Betrachtung des Substituenteneinflusses bei Diäthyl- und Dipropyl-malonsäure-monoäthylester dürfen wir also nur die Messungen in höherprozentigem Alkohol heranziehen, und dürfen aus dem Gang der Acidität beim Übergang zu den niedrigerprozentigen Lösungsmitteln keine Schlüsse ziehen. Immerhin ist es deutlich, daß die veresterte Carboxylgruppe bei der Diäthyl- und Dipropyl-malonestersäure weniger stark wirkt als bei der unsubstituierten Malonestersäure. Dies entnehmen wir den Messungen in 95- oder 77,8 %igem Alkohol, wo ja die Acidität noch nicht durch die Löslichkeit verzerrt erscheint. Wenn der Einfluß nun ein reiner Ketteneffekt ist, so ist dieses Verhalten wiederum verständlich. Dieser wirkt ja irgendwie durch eine Verschiebung der Valenzelektronen innerhalb der Molekel wie in der vorangegangenen Formel z. B. ein Elektronenzug zum Substituenten angedeutet wurde. Wenn nun das α-Kohlenstoffatom noch Alkylgruppen trägt, so können diese helfen die Elektronen dem Substituenten zu liefern, und dieser braucht deshalb die saure Gruppe weniger zu beanspruchen.

Noch auf etwas soll hier kurz eingegangen werden. Es wurde behauptet, daß die veresterte Carboxylgruppe keine elektrostatische Wirkung auszuüben vermöge. Dabei besitzt aber die Estergruppe ein nicht wegzuleugnendes Dipolmoment, welches in unpolaren Lösungsmitteln etwa die Größe von $1{,}7 \cdot 10^{-18}$ el. stat. Einheiten [69]) beträgt. Es ist nicht wahrscheinlich, daß dieses in polaren Lösungsmitteln, in denen ja die Aciditätsmengen stattfinden, verschwindet. Wir haben deshalb anzunehmen, daß dieses Dipolmoment der Estergruppe derart gelagert ist, daß seine positiven Anteile und seine negativen Anteile die gleiche Entfernung von dem sauren Proton besitzen, so daß sich deren Wirkungen gegenseitig aufheben. Es soll hier auf die verschiedenen Möglichkeiten solcher Molekelmodelle nicht eingegangen werden.

---

69) *Fuchs, O.* und *Wolf, K. L.*: „Dielektrische Polarisation", Leipzig 1935.

Lebenslauf.

Ich, *Alfred Gottfried Epprecht*, von Bischofszell (Thurgau) und Seuzach (Zürich), geboren am 3. November 1912 in Oerlikon, als Sohn des jetzt in Zürich, Gladiolenweg 2 wohnhaften Mechanikers *August Epprecht* und der Hausfrau *Anna Epprecht*, geb. *Enz*, trat nach Absolvierung der Volksschule in das Reformgymnasium Juventus in Zürich ein und bestand im Herbst 1930 die kantonal zürcherische Maturitätsprüfung. (Der Besuch des kantonalen Realgymnasiums in Zürich war mir zufolge einer einjährigen Krankheit nicht mehr möglich.) Im gleichen Herbst begann ich meine Studien an der Universität in Zürich. Mit Ausnahme eines 6-wöchigen Ferienkurses über Mikrochemie am pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Graz unter Leitung von Herrn Professor Dr. *Zinke*, war mir ein Auslandsstudium nicht möglich. Ein kantonales Stipendium erlaubte es mir aber, meine Zürcher-Studien mit vorliegender Arbeit im Spätherbst 1935 zu Ende zu führen. Auf Empfehlung meines Lehrers, Herrn Priv.-Doz. Dr. *G. Schwarzenbach*, unter dessen alleiniger Beihilfe meine Dissertation entstand, und bei dem ich während zweier Semester das Amt eines Assistenten der analytischen Abteilung bekleidete, sowie durch Entgegenkommen von Herrn Professor Dr. *H. Erlenmeyer*, ging mein Wunsch, meine Studien noch an einer anderen Universität weiter führen zu können, doch noch in Erfüllung. —Als bestandene Examen wären eine Prüfung bei Herrn Dr. *Schwarzenbach* über theoretische und analytische Chemie, sowie eine solche bei Herrn Professor *P. Karrer* über anorganische und aliphatische Chemie zu nennen. — Meine gegenwärtige Stellung ist die eines Mitarbeiters von Herrn Professor Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 26. April 1936.

Alfred Epprecht.